UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE NO DESEMPENHO DE TINTAS DE FUNDO APLICADAS A ESTRUTURAS MARÍTIMAS SOB PROTEÇÃO CATÓDICA

IDALBA SOUZA DOS SANTOS

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE NO DESEMPENHO DE TINTAS DE FUNDO APLICADAS A ESTRUTURAS MARÍTIMAS SOB PROTEÇÃO CATÓDICA

Idalba Souza dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Ladimir José de Carvalho, D.Sc.
Simone Louise D. C. Brasil, D.Sc.

Rio de Janeiro – RJ
Março de 2018

CIP - Catalogação na Publicação

S634i

Santos, Idalba Souza dos
Influência da preparação de superfície no desempenho de tintas de fundo aplicadas a estruturas marítimas sob proteção catódica / Idalba Souza dos Santos. -- Rio de Janeiro, 2018.
182 f.

Orientadora: Simone Louise Delarue Cezar Brasil .
Coorientador: Ladimir José de Carvalho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. Pintura. 2. Preparação de superfície. 3. Proteção catódica. 4. Tintas de fundo. I. Brasil , Simone Louise Delarue Cezar , orient. II. Carvalho, Ladimir José de, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE NO DESEMPENHO DE TINTAS DE FUNDO APLICADAS A ESTRUTURAS MARÍTIMAS SOB PROTEÇÃO CATÓDICA

Idalba Souza dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Aprovada em: 26/03/2018.

_____

Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc. (Orientadora).
(DPI/EQ/UFRJ)

_____

Ladimir José de Carvalho, D.Sc. (Orientador).
(DPI/EQ/UFRJ)

_____

Leila Yone Reznik, D.Sc.
(DPI/EQ/UFRJ)

_____

Alberto Pires Ordine, D.Sc.
(CEPEL/ELETROBRAS)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Março de 2018

Ao Pai Celestial, sem Ele nada sou!
Obrigada por jamais me abandonar,
nem um segundo sequer...

O conhecimento nos tira da ignorância diária em
que vivemos! Feliz daquele que todo dia
aprende e evolui um pouco mais.

AGRADECIMENTOS

Muitos foram os que me ajudaram durante esta jornada de desbravamento no mundo da corrosão.

Ao Pai Celestial, OBRIGADA! Ainda que eu tente expressar, só Ele sabe todos os momentos em que precisei de forças para continuar, mesmo quando as sentia esvanecendo... Se eu cumpri esta missão, foi porque estava sobre o Teu comando.

Agradeço ao meu pilar familiar, cujos princípios passados desde a infância foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Mãe, pai e irmã, mesmo longe fisicamente, vocês sempre estiveram presentes. Obrigada por toda palavra de ânimo!

Ao meu noivo e sua família, obrigada por todos os cuidados, que foram importantíssimos durante esta jornada! Amor, obrigada pelo companheirismo e dedicação!

Aos meus orientadores, agradeço a paciência e todo o ensinamento passado, sempre com muita solicitude!

À Marinha do Brasil, obrigada pela oportunidade de realizar o mestrado! Foi nesta casa que me apresentaram os primeiros desafios da corrosão, fazendo-me despertar para esta maravilhosa área de conhecimento.

Às empresas Renner Tintas, Polinova e Akzo Nobel, obrigada pela confiança em fornecer as tintas que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

À empresa Technospray, agradeço a oportunidade de convivência por quase uma semana durante a pintura dos corpos de prova. Aos pintores Rodrigo, Lucimar e Gabriel, obrigada pelo excelente trabalho de vocês.

Às empresas Tecmetal e Transuniversal, obrigada pelo apoio nos ensaios metalográficos e pela oportunidade de realizar o jateamento abrasivo úmido nos corpos de prova, respectivamente.

Ao CETEM, nas pessoas da Antonieta e do Josimar, agradeço o incrível e dedicado trabalho nas análises de MEV e EDS das amostras. Também agradeço ao IMA por realizar as análises das tintas por FTIR.

Ao CEPEL, nas pessoas da Cristina Amorim (minha guru) e do Marcos Sá (meu braço forte), não tenho palavras para agradecer toda a oportunidade que me foi dada! Eterna gratidão! Muito deste trabalho não seria possível sem a incrível vontade de vocês em ajudar, sempre compartilhando muito conhecimento.

Aos meus amigos do laboratório, Hélio, Arthur, Vilma, José Victor, Gabriel, Victor Hugo e Larissa, agradeço o apoio prestado em todos os momentos, sem pestanejar! Com amigos a resolução dos problemas fica mais fácil e as risadas são mais fartas!

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

Resumo da Dissertação apresentada à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE NO DESEMPENHO DE TINTAS DE FUNDO APLICADAS A ESTRUTURAS MARÍTIMAS SOB PROTEÇÃO CATÓDICA

Idalba Souza dos Santos

Março/2018

Orientadores: Ladimir José de Carvalho (D.Sc.).
Simone Louise Delarue Cezar Brasil (D.Sc.).
Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Navios e estruturas *offshore* geralmente são protegidos por tintas anticorrosivas e proteção catódica, uma vez que o ambiente marinho é considerado um meio de alta agressividade ao aço carbono. O desempenho destas tintas depende em grande parte do tipo de preparação de superfície adotada. Métodos como o jateamento abrasivo seco, jateamento abrasivo úmido e preparação por ferramentas mecânicas são comumente empregados em campo para conferir limpeza e rugosidade às estruturas metálicas antes da aplicação da pintura. Este trabalho apresenta o desempenho de dois sistemas de *primers* epóxis, sendo um deles formulado com base no princípio das “ferrugens protetoras” e o outro pigmentado com fosfato de zinco, quando submetidos a diferentes preparações de superfície e sob condições variadas de proteção catódica. Com estas tintas foram efetuados ensaios acelerados de corrosão (imersão em solução de NaCl 3,5% com e sem proteção catódica, névoa salina, imersão-emersão alternada e descolamento catódico), de impedância eletroquímica e de aderência, além do monitoramento do potencial e da corrente. Os resultados mostraram que as tintas estudadas possuem melhor desempenho para o jateamento abrasivo úmido ao grau Sa 2 ½. A proteção catódica diminuiu a aderência dos revestimentos ao substrato. A tinta epóxi formulada com fosfato de zinco apresentou melhor desempenho nos ensaios acelerados de corrosão. Entretanto, a tinta formulada com “ferrugem protetora” apresentou menor demanda de corrente de proteção catódica no ensaio de imersão quando comparada à tinta com fosfato de zinco.

Abstract of Dissertation presented to Escola de Química/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

THE INFLUENCE OF SURFACE PREPARATION ON THE PERFORMANCE OF PRIMERS APPLIED TO MARITIME STRUCTURES UNDER CATHODIC PROTECTION

Idalba Souza dos Santos

March/2018

Advisors: Ladimir José de Carvalho (D.Sc.).
Simone Louise Delarue Cezar Brasil (D.Sc.).
Department: Engineering of Biochemical and Chemical Processes.

In general, ships and offshore structures are protected by anticorrosive coatings and cathodic protection because of the marine environment, which are very aggressive towards carbon steel. Coating performance depends on the surface preparation selected to cleaning the metal surface. Dry abrasive blast cleaning, wet abrasive blast cleaning and power tool cleaning are often used in the shipyard to remove residues of contaminations and to create roughness in the metal structures before the coating application. This work presents the performance of two epoxy primers systems, one of them being formulated based on the principle of “protective rust” and the other formulated with the zinc phosphate pigment, when subjected to different surface preparations and under various cathodic protection conditions. Accelerated corrosion tests (immersion in 3,5 % NaCl solution with and without cathodic protection, salt spray, alternating immersion-emersion and cathodic disbonding), electrochemical impedance and adhesion tests were performed with these coatings, as well as the potential and current monitoring. The results showed that the coatings have better performance for the wet abrasive blast cleaning to Sa 2 ½ grade. Cathodic protection reduced the adhesion between coatings and their substrates. The epoxy coating formulated with zinc phosphate presented better performance in the accelerated corrosion tests. However, the coating pigmented with “protective rust” demonstrated lower cathodic protection current demand in the immersion test when compared to the coating pigmented with zinc phosphate.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 24

2 REVISÃO DA LITERATURA 28

2.1 MÉTODOS DE COMBATE À CORROSÃO 28

2.2 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE 28

2.2.1 Limpeza com solventes 34

2.2.2 Limpeza por ação mecânica 34

2.2.2.1 Limpeza por meio de ferramentas mecânicas e/ou manuais 35

2.2.2.2 Limpeza por meio de jateamento abrasivo (seco ou úmido) 37

2.3 PINTURA 45

2.3.1 Constituintes das tintas 46

2.3.2 Propriedades de uma película de tinta 48

2.3.3 Mecanismos de proteção de películas de tinta 51

2.3.3.1 Proteção por barreira 53

2.3.3.2 Proteção por pigmentos inibidores (passivação anódica) 54

2.3.3.3 Proteção por pigmentos metálicos anódicos (proteção catódica) 57

2.3.3.4 Tinta formulada à base de “ferrugem protetora” 58

2.3.4 Resinas epoxídicas ou epóxi 62

2.4 PROTEÇÃO CATÓDICA 65

2.5 ENSAIOS UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DAS TINTAS 70

2.5.1 Ensaios acelerados de corrosão 71

2.5.2 Ensaios eletroquímicos 75

3 MATERIAIS E MÉTODOS 82

3.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA 86

3.1.1 Corpos de prova 86

3.1.2 Preparação da superfície 86

3.1.3 Pintura 87

3.1.4 Seleção dos corpos de prova 90

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DOS CORPOS DE PROVA 91
3.2.1 Perfil de rugosidade 91
3.2.2 Teor de sais solúveis 91
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) 92
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 93
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS 93
3.4.1 Ensaios acelerados de corrosão 93
3.4.1.1 Imersão em solução de cloreto de sódio (NaCl 3,5%) com e sem proteção catódica, à temperatura ambiente 94
3.4.1.2 Imersão-emersão alternada em solução de cloreto de sódio (NaCl 3,5%) 98
3.4.1.3 Névoa salina 100
3.4.1.4 Descolamento catódico 101
3.4.2 Ensaios eletroquímicos 102
3.4.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 102
3.4.2.2 Monitoramento do Potencial e da Corrente 104
3.4.3 Avaliação do desempenho dos revestimentos 104
3.4.3.1 Grau de empolamento 105
3.4.3.2 Grau de corrosão 105
3.4.3.3 Grau de fendimento 105
3.4.3.4 Avanço de corrosão e de delaminação na região da incisão 106
3.4.3.5 Ensaios de aderência 107
3.4.3.6 Avaliação da presença de corrosão na superfície metálica 108
3.5 COMPARATIVO ENTRE AS RECOMENDAÇÕES DA ISO 20340 E OS PROCEDIMENTOS ADOTADOS NA DISSERTAÇÃO 109
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 111
4.1 AVALIAÇÃO DO SUBSTRATO SUBMETIDO A DIFERENTES PREPARAÇÕES DE SUPERFÍCIE 111
4.1.1 Análise química do substrato 111

4.1.2 Perfil de rugosidade 112

4.1.3 Teor de sais solúveis 114

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) em corpos de prova não ensaiados 115

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS POR FTIR 119

4.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DOS REVESTIMENTOS 124

4.3.1 Ensaios acelerados de corrosão 124

4.3.1.1 Avaliação do grau de degradação do revestimento 124

4.3.1.2 Avaliação da presença de corrosão na superfície metálica após ensaios acelerados de corrosão 127

4.3.1.2.1 Técnica de remoção do revestimento 128

4.3.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) em corpos de prova ensaiados 131

4.3.1.3 Ensaios de aderência 132

4.3.1.4 Avanço de corrosão e de delaminação na região da incisão 140

4.3.1.5 Descolamento catódico 146

4.3.2 Ensaios eletroquímicos 149

4.3.2.1 Monitoramento do Potencial e da Corrente 149

4.3.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 158

5 CONCLUSÃO 170

6 ESTUDOS FUTUROS E SUGESTÕES 174

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 175

8 APÊNDICE 182

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Graus de oxidação do aço antes da execução do processo de limpeza (adaptado de WEG TINTAS). 30

Figura 2: Representação esquemática do aspecto do aço, antes e após a preparação da superfície por meio de ferramentas mecânicas (adaptado de GENTIL, 2012). 36

Figura 3: Representação esquemática da eficiência do jateamento abrasivo (adaptado de GENTIL, 2012). 38

Figura 4: Padrões visuais de limpeza por jateamento abrasivo seco em aço-carbono com graus de intemperismo C e D (adaptado de WEG TINTAS). 41

Figura 5: Área de contato interfacial e a umectação (baseado em GARDNER/SWARD, 1972). 50

Figura 6: Representação esquemática dos mecanismos de proteção das tintas anticorrosivas (produção do próprio autor). 53

Figura 7: Desenho esquemático do efeito de barreira dos pigmentos nos revestimentos (adaptado de SØRENSEN et al., 2009). 54

Figura 8: Grupo glicidila (adaptado de GENTIL, 2012). 62

Figura 9: Esquema de obtenção das resinas epoxídicas, partindo de bisfenol A e da epicloridrina (adaptado de FAZENDA, 2005). 63

Figura 10: Diagrama esquemático da proteção catódica usando anodos de sacrifício. Na prática, o anodo é ligado diretamente na estrutura (adaptado de SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). 66

Figura 11: Diagrama esquemático da proteção catódica usando a técnica da corrente impressa (adaptado de SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). 67

Figura 12: Ilustração do processo de delaminação após o dano do revestimento (adaptado de SØRENSEN *et al.*, 2009). 69

Figura 13: Evolução do potencial de eletrodo de um aço ao longo dos ciclos alternados de umidificação e secagem no ensaio de imersão-emersão alternada (adaptado de MIRANDA, 1974). 75

Figura 14: Circuito equivalente usualmente proposto para descrever o comportamento da interface metal/revestimento (MACEDO *et al.*, 2009). 80

Figura 15: Fluxograma das atividades desenvolvidas para realizar os ensaios acelerados de corrosão e os ensaios eletroquímicos dos sistemas de *primers* (produção do próprio autor). 84

Figura 16: Fluxograma das atividades desenvolvidas para avaliar o desempenho dos sistemas de *primers* (produção do próprio autor). 85

Figura 17: Aspecto visual das placas de aço-carbono adquiridas para a confecção dos corpos de prova (produção do próprio autor). 86

Figura 18: Medição de espessura de película seca dos sistemas de *primers* EFP e EFZ após aplicação das tintas (produção do próprio autor). 89

Figura 19: Ilustração dos corpos de prova após soldagem do fio de cobre e depois da pintura da área soldada (produção do próprio autor). 95

Figura 20: Aparato montado para o sistema de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica (produção do próprio autor). 96

Figura 21: Arranjo experimental para os ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5% (produção do próprio autor). 98

Figura 22: Sistema de imersão-emersão alternada (produção do próprio autor). 99

Figura 23: Ilustração dos corpos de prova dentro da câmara de névoa salina (produção do próprio autor). 101

Figura 24: Aparato experimental do ensaio de descolamento catódico (produção do próprio autor). 102

Figura 25: Célula eletroquímica montada em uma das amostras pintadas com EFP para o ensaio de impedância eletroquímica. Placa disposta dentro da gaiola de Faraday (produção do próprio autor). 103

Figura 26: Tipos de falhas de aderência para um esquema de pintura com duas demãos (B e C), sendo Y o adesivo usado para fixação dos carretéis na pintura (adaptado de PETROBRAS, 2016). 108

Figura 27: Microestrutura de duas amostras do aço-carbono AISI 1016 utilizado como substrato. 111

Figura 28: Perfil de rugosidade de placas submetidas a diferentes preparações de superfície. Medição efetuada no início e no final de cada processo de preparação. 112

Figura 29: Aparato montado para fixação e suporte das placas durante jateamento abrasivo úmido ao grau Sa 2 ½. 115

Figura 30: Imagens da MEV na seção transversal das placas submetidas a diferentes preparações de superfície e pintadas com *primers* EFP e EFZ – condição inicial. 116

Figura 31: Aspecto visual das placas de aço-carbono após as preparações das superfícies. 117

Figura 32: Composição e imagens de MEV das tintas dos sistemas EFP e EPZ. 118

Figura 33: Espectros da análise de FTIR dos componentes A e B das tintas do sistema EFP e EFZ. 120

Figura 34: Estrutura química do DBSA e dos estados de oxidação da PAni (baseado em VISAKH, PINA e FALLETTA, 2017). 123

Figura 35: Classificação do grau de empolamento quanto à densidade e ao tamanho de bolhas no final dos ensaios acelerados de corrosão. 125

Figura 36: Ilustração do substrato dos corpos de prova após ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% sem proteção catódica. A = área da placa que ficou fora da solução e B = área da placa dentro da solução. 128

Figura 37: Ilustração do substrato dos corpos de prova após ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica. A = área da placa que ficou fora da solução e B = área da placa dentro da solução. 129

Figura 38: Ilustração do substrato dos corpos de prova após ensaio de névoa salina... 130

Figura 39: Imagens de MEV e composições obtidas em EDS para os produtos de corrosão formados na área da incisão de corpos de prova retirados do ensaio de imersão-emersão. 132

Figura 40: Tensão de ruptura e natureza das falhas das amostras pintadas na condição inicial, em inspeção intermediária e no final dos ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5% com e sem proteção catódica. 133

Figura 41: Aspecto visual do substrato dos corpos de prova tratados com SP 11 após imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica por 2184 h e 4313 h. 136

Figura 42: Aspecto viscoso do componente “A” da tinta EFP. 137

Figura 43: Tensão de ruptura e natureza das falhas das amostras pintadas na condição inicial e após o ensaio de névoa salina. 138

Figura 44: Avanço da delaminação nos corpos de prova no final dos ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica, de imersão-emersão alternada e de névoa salina. 141

Figura 45: Ilustrações dos corpos de prova com incisão após ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica. 142

Figura 46: Ilustrações dos corpos de prova com incisão após ensaio de névoa salina. 143

Figura 47: Ilustrações dos corpos de prova com incisão após ensaio de imersão-emersão alternada. 143

Figura 48: Potencial dos corpos de prova durante o ensaio de descolamento catódico. 146

Figura 49: Área delaminada para os corpos de prova pintados e com diferentes métodos de preparação de superfície, após 30 dias de ensaio de descolamento catódico. 147

Figura 50: Corpos de prova delaminados após ensaio de descolamento catódico..... 148

Figura 51: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-Cl-H_2O a 25°C (SØRENSEN *et al.*, 2009). 149

Figura 52: Potencial de circuito aberto das amostras durante o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% sem proteção catódica. 150

Figura 53: Potencial de proteção catódica aplicado aos corpos de prova durante o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica. 153

Figura 54: Corrente de proteção catódica aplicada aos corpos de prova durante o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica. 154

Figura 55: Potencial de circuito aberto dos corpos de prova durante o ensaio de imersão-emersão. 156

Figura 56: Potencial de circuito aberto dos corpos de prova durante o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% associado a medidas de impedância eletroquímica. 157

Figura 57: Ilustração do substrato dos corpos de prova após 5712 horas de ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com monitoramento por técnica de impedância eletroquímica. 159

Figura 58: Diagramas de Nyquist e de Bode para o corpo de prova com JU Sa 2 ½ e pintado com EFP. 160

Figura 59: Diagramas de Nyquist e de Bode para o corpo de prova com JU Sa 2 ½ e pintado com EFZ. 161

Figura 60: Diagramas de Nyquist e de Bode para o corpo de prova com JS Sa 2 ½ e pintado com EFP. 164

Figura 61: Diagramas de Nyquist e de Bode para o corpo de prova com JS Sa 2 ½ e pintado com EFZ. 165

Figura 62: Diagramas de Nyquist e de Bode para o corpo de prova com SP 11 e pintado com EFP. 167

Figura 63: Diagramas de Nyquist e de Bode para o corpo de prova com SP 11 e pintado com EFZ. 168

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Percentual e descrição da avaliação da corrosão em superfícies pintadas segundo a norma ASTM D610 (adaptado de ASTM, 2008 (Revised 2012)). 31

Tabela 2: Classificação do grau de corrosão em superfícies pintadas em termos de percentual de área corroída, conforme a norma ISO 4628-3 (adaptado de ISO, 2016). 31

Tabela 3: Níveis de cloreto permitidos em substratos metálicos (produção do próprio autor)..... 33

Tabela 4: Comparação da remoção de cloreto obtida por diferentes preparações de superfície (adaptado de APPLEMAN, 2002). 44

Tabela 5: Composição química dos abrasivos bauxita e alumina utilizados no estudo de Nascimento (2012) (adaptado de NASCIMENTO, 2012). 45

Tabela 6: Tensões superficiais de alguns solventes e resinas (adaptado de WELDON, 2009)..... 51

Tabela 7: Categorias de corrosividade e exemplos de ambientes corrosivos (adaptado de ISO, 1998). 72

Tabela 8: Testes de qualificação de revestimentos segundo a ISO 20340 (adaptado de ISO, 2009). 73

Tabela 9: Métodos para avaliação dos corpos de prova empregados nos testes de qualificação, conforme a ISO 20340 (adaptado de ISO, 2009)..... 73

Tabela 10: Informações técnicas fornecidas nos boletins técnicos dos fabricantes para as tintas testadas nesta dissertação (produção do próprio autor). 88

Tabela 11: Comparativo entre as espessuras de película seca das amostras e as espessuras recomendadas pelos fabricantes das tintas e pela norma da MB (produção do próprio autor)..... 90

Tabela 12: Descrição das falhas de aderência com base na Figura 26 (adaptado de PETROBRAS, 2016)..... 108

Tabela 13: Testes de qualificação e métodos de avaliação das amostras pintadas: comparação entre os procedimentos descritos na ISO 20340 e os efetuados nesta dissertação (produção do próprio autor)..... 109

Tabela 14: Composição química do aço utilizado como substrato nos corpos de prova. 111

Tabela 15: Composição química do óxido de alumínio ALO N40 usado no jateamento abrasivo seco ao grau Sa 2 ½ (adaptado de Anco Blast Equipamentos e Serviços LTDA., 2016). 113

Tabela 16: Teor de sais solúveis remanescentes nos substratos metálicos após a realização das preparações de superfície. 114

Tabela 17: Ligações químicas atribuídas aos picos de FTIR dos componentes A e B das tintas dos sistemas EFP e EFZ. 121

Tabela 18: Classificação do grau de corrosão das amostras pintadas no final dos ensaios acelerados de corrosão, com base na ISO 4628-3 (ISO, 2016). 127

Tabela 19: Grau de corrosão no substrato dos corpos de prova após ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5% com e sem PC e de névoa salina. 131

Tabela 20: Grau de corrosão no substrato dos corpos de prova após 238 dias (5712 h) de ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com monitoramento por técnica de impedância eletroquímica. 159

LISTA DE SIGLAS E NOMENCLATURA

Siglas:

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ASTM – *American Society for Testing and Materials*.

BSRA – *British Ship Research Association*.

CEBELCOR – *Centre Belge d'Etude de la Corrosion*.

CP – corpo ou corpos de prova.

DBSA – Ácido dodecil benzeno sulfônico.

DC – Direct current.

EC3M – Eletrodo de calomelano 3 M.

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva.

EFP – *Primer* epóxi pigmentado com "ferrugem protetora" e com polianilina.

EFZ – Sistema de *primers* epóxi fosfato de zinco, composto de uma demão de tinta epóxi tolerante à umidade residual pigmentada com fosfato de zinco e de uma demão de tinta epóxi fosfato de zinco.

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.

HIC – *Hydrogen induced cracking*. Em português, pode ser traduzida para "fratura induzida por hidrogênio".

HISC – *Hydrogen induced stress cracking*. Em português, pode ser traduzida para "fratura por tensão induzida por hidrogênio".

IMO – *Internacional Maritime Organization*.

INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

ISO – *International Organization for Standardization*.

JS Sa 2 ½ – Jato ou jateamento abrasivo seco ao grau Sa 2 ½.

JU Sa 2 ½ – Jato ou jateamento abrasivo úmido ao grau Sa 2 ½.

MB – Marinha do Brasil

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MMO – Óxidos de metais nobres ou *mixed metal oxides*.

NACE – *National Association of Corrosion Engineers*.

P.A. – Para análise. É utilizado para denominação de reagentes de alto grau de pureza e confiabilidade, geralmente padrões primários.

PAni – Polianilina.

PC – Proteção catódica.

pH – potencial hidrogeniônico. É uma escala logarítmica que mede o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma determinada solução.

PSPC – *Performance Standard for Protective Coatings*.

PVC – Policloreto de Vinila.

rms – *root mean square*. Em português, pode ser traduzido para "valor médio quadrático". O valor eficaz de um sinal periódico (por exemplo, de uma senoide) é a raiz do valor médio quadrático, ou simplesmente o valor rms.

SIS – *Swedish Standards Institute*.

SIT – Secretaria de Inspeção do Trabalho.

SP – *Surface Preparation*.

SP 11 – quando não estiver acompanhado de outras denominações elucidativas, representará a preparação de superfície efetuada pelo uso de ferramenta mecânico-rotativa ao grau de limpeza SP 11.

SSPC – *Society for Protective Coatings*.

Nomenclatura:

Aderência – propriedade de união entre o revestimento e o substrato ou entre demãos de revestimento.

Benzóide – refere-se ao estado em que há hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio na molécula de PAni.

Bolhas – ou empolamento, é um defeito de pintura caracterizado pelo aparecimento de bolhas na película de tinta, que variam de tamanho e intensidade.

Carepa de laminação – camada superficial de óxidos de ferro, dura e aderente ao metal-base, oriunda do processo de laminação a quente.

Coesão – força que mantêm unidos entre si os constituintes de uma película, promovendo sua integridade e propriedade mecânicas.

Defeito de pintura – quaisquer alterações na pintura que ocorram durante a sua aplicação ou após a sua exposição e que, do ponto de vista técnico e/ou estético, sejam indesejáveis independentemente de suas causas.

Demão – película de tinta aplicada na espessura especificada.

Descolamento – ou descascamento, é um defeito causado pela perda de aderência da película seca de tinta.

Distensão – refere-se à deformação axial da ligação química em virtude da alteração do estado vibracional da molécula ao absorver a radiação na região do infravermelho.

Empolamento – ver bolhas.

Epóxi *mastic* – tinta epóxi desenvolvida para a pintura de superfícies de aço-carbono que são tratadas por limpeza mecânica.

Esquema de pintura – conjunto de informações que reporta o detalhamento do preparo da superfície, os sistemas de pintura, as cores, a espessura seca e os métodos de aplicação de um processo de pintura.

Exsudação – fenômeno que ocorre durante a cura de tintas epóxi à base de amina, principalmente quando elas estão em temperaturas abaixo dos valores especificados. Este fenômeno se caracteriza pelo afloramento de matéria líquida (amina livre), oriunda de camadas inferiores, sobre uma película seca de tinta.

Fendimento – tipos de trincas na película seca da tinta com ou sem exposição do substrato, cuja nomenclatura pode variar em função da sua forma e da sua profundidade.

Flash rust – oxidação que ocorre imediatamente após o processo de hidrojateamento ou de jateamento abrasivo úmido.

Flexão – refere-se à deformação angular da ligação química em virtude da alteração do estado vibracional da molécula ao absorver a radiação na região do infravermelho.

Gizamento – ou empoamento, é a degradação natural da película de tinta causada pela sua exposição aos raios ultravioleta, caracterizada pela perda de brilho, cor e formação de pó na superfície da película.

Intemperismo – condições climáticas naturais ou artificiais.

Perfil de rugosidade – ou perfil de ancoragem, é a medida relacionada com a distância entre os picos e vales, após a preparação de superfície.

Poro – ou porosidade, é uma microfalha estrutural na película, visível ou não a olho nu, na forma de pequenos orifícios, que possibilita a penetração de agentes corrosivos.

Primer – ou tinta de fundo, é uma tinta com propriedades anticorrosivas, adequada para aplicação direta sobre o substrato e que serve como base para as demãos subsequentes.

Processos faradáicos – referem-se às reações governadas pela lei de Faraday, onde a quantidade de reação química causada pelo fluxo de corrente (transferência de elétrons) é proporcional à quantidade de eletricidade que passa no sistema. Desta forma, são as reações de oxirredução da espécie eletroativa na superfície do eletrodo de trabalho.

Queda ôhmica – ou sobretensão ôhmica, é a mudança de potencial devida ao produto de corrente que circula na célula eletroquímica pela resistência existente (geralmente da

solução) entre a superfície do eletrodo de referência e a do eletrodo de trabalho (metal sob polarização).

Quinóide – refere-se à condição da molécula de PAni em que ela não possui átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio.

Rendimento – relação entre a área pintada e o volume de tinta utilizado, para uma determinada espessura de película seca.

Resina epóxi modificada – resina epóxi que é modificada com outra resina (por exemplo, resina epóxi com alcatrão de hulha) para produzir uma tinta com menor custo ou para melhorar as suas propriedades, como a impermeabilidade a água.

Secagem para repintura – intervalo mínimo ou máximo a ser observado para aplicação da demão subsequente, sem prejuízo de suas propriedades adesivas.

Shop primer – tinta de proteção temporária aplicada em espessura de película seca da ordem de 15 micrometros, por pulverização sobre a superfície do aço, após o jateamento abrasivo em chapas e perfis, com a finalidade de proteger a superfície até o momento da utilização da chapa na atividade de construção e montagem.

Siloxirano – é um polímero homopolimerizado com uma ligação cruzada de éter (carbono-oxigênio-carbono), possuindo uma estrutura molecular densa e altamente reticulada. Possui na sua estrutura o SiO e o oxirano.

Sólidos por volume – percentual de sólidos por volume que permanece na película de tinta após sua secagem.

Tinta de alta espessura – tinta capaz de ser aplicada em alta espessura por demão.

Umectação – ou molhabilidade, é a propriedade de uma tinta de umectar uma superfície, quando ainda líquida, devido à sua baixa tensão superficial.

Vida útil da mistura – período de tempo, após a mistura e homogeneização dos seus componentes, no qual a tinta ainda apresenta condições adequadas de aplicação e sem perda de suas propriedades.

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos:

$|Z|$ – módulo da impedância.

® – símbolo de marca registrada no Brasil.

° – grau.

°C – grau Celsius.

A – ampère.

A – área da superfície do revestimento.

C – capacitância.

$\boldsymbol{C_c}$ – capacitância da tinta.

$\boldsymbol{C_{dl}}$ – capacitância da dupla camada elétrica.

cm – centímetro.

d – espessura do revestimento.

d – valor médio (em milímetros) correspondente à largura total do avanço de corrosão e delaminação ou da degradação na região da incisão sob o revestimento por pintura.

Δ – delta. Identifica o resultado da diferença entre uma variável em duas situações distintas.

e^- – elétron.

E – potencial medido.

Ec – potencial de corrosão.

Eo – potencial de equilíbrio da reação.

F – Farad.

f – frequência.

h – hora.

Hz – Hertz.

i – corrente da reação eletroquímica.

j – unidade imaginária dos números complexos.

kg – quilograma.

M – molar ou mega.

mL – mililitro.

mm – milímetro.

mV – milivolt.

Pa – Pascal.

R – resistência.

R_c – resistência da tinta.

R_e – resistência do eletrólito.

Rp – resistência à polarização.

s – segundo.

t – tempo.

V – Volt.

w – largura original da incisão (em milímetros).

W – Watt.

Z_f – impedância faradáica.

Z_i – parte imaginária da impedância.

Z_r – parte real da impedância.

ε – constante dielétrica do revestimento.

ε_0 – constante dielétrica no vácuo ($8{,}854 \times 10^{-14}$ F.cm^{-1}).

θ – ângulo de incidência ou de contato formado entre uma gota de líquido e um substrato sólido.

μm – micrometros.

ϕ – defasagem da corrente em relação ao potencial.

p – para.

ω – frequência angular.

Ω – Ohm.

Subscritos:

Ag|AgCl – eletrodo de prata-cloreto de prata.

c – corrosão ou *coating*.

Cu|$CuSO_4$ – eletrodo de cobre-sulfato de cobre.

EC3M – eletrodo de calomelano 3 M.

ecs – eletrodo de calomelano saturado.

eph – eletrodo padrão de hidrogênio.

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo espontâneo que modifica algumas propriedades de um material, deteriorando-o por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2012). Diversos setores industriais buscam mitigar este processo natural de deterioração através da aplicação de medidas anticorrosivas que prolonguem a vida útil e o intervalo entre períodos de manutenção dos equipamentos, e que garantam um melhor desempenho e uma adequada confiabilidade dos seus sistemas.

Existem diferentes métodos que podem ser utilizados para controlar a corrosão, dentre eles o emprego de materiais mais resistentes, a modificação do meio corrosivo ou do processo e o uso de revestimentos protetores (GENTIL, 2012). No entanto, a seleção de um determinado método anticorrosivo deve considerar, além das características técnicas atinentes ao sistema em estudo, os custos oriundos do seu emprego.

Na indústria naval, o combate à corrosão é vital para garantir uma segura e adequada operação das suas estruturas metálicas e navios. A pintura de estruturas marítimas é largamente empregada para conferir proteção anticorrosiva às áreas que se encontram imersas na água do mar ou em atmosfera marítima, uma vez que o ambiente marinho é considerado um meio de alta agressividade ao aço-carbono. A película de tinta atua formando uma barreira entre o substrato e o eletrólito ou meio corrosivo, podendo conter na sua formulação pigmentos anticorrosivos que conferem ao metal uma proteção por mecanismos químicos ou eletroquímicos (GENTIL, 2012).

Além da aplicação de esquema de pintura, a proteção catódica também é utilizada como técnica complementar à proteção contra corrosão dessas estruturas. Em áreas onde a pintura é removida devido a danos mecânicos, má aplicação do esquema de pintura ou pela ação do meio, a proteção catódica, tanto por corrente impressa quanto galvânica, atua mantendo a superfície imune à corrosão pela eliminação de áreas anódicas na superfície metálica. No entanto, sabe-se que a proteção catódica dimensionada erroneamente pode gerar danos: com a superproteção catódica há o descolamento da pintura e com o subdimensionamento deste sistema há desproteção da estrutura metálica, que fica suscetível à corrosão.

O desempenho de um esquema de pintura é influenciado por fatores como o tipo de preparação da superfície aplicado ao substrato, o método de aplicação das tintas, a qualidade dos produtos e a especificação de pintura selecionada. No estaleiro, tanto na execução dos serviços de pintura em obras novas como nos de manutenção, são utilizadas diversas ferramentas e equipamentos que possibilitam obter preparações de superfície com diferentes

graus de limpeza e rugosidade, as quais influenciam no desempenho do esquema de pintura posteriormente aplicado.

O desenvolvimento tecnológico na área de revestimentos orgânicos tem sido intenso, não somente com relação aos novos tipos de resina e de outras matérias-primas usadas na fabricação das tintas, mas também no que diz respeito aos novos métodos de aplicação (GENTIL, 2012). Estas tecnologias propõem gerar um produto com alto desempenho, com custo aceitável e com componentes de baixa agressividade ao meio ambiente. Por outro lado, o emprego de tecnologias convencionais, já consagradas no setor industrial e marítimo, ainda se apresenta como uma alternativa adequada por possibilitar a obtenção de custos e de desempenho razoavelmente aceitáveis. Exemplo disso são as resinas epóxi, cuja tecnologia é da década de 1940, mas que é largamente empregada nos diversos setores industriais por sua alta resistência química, à abrasão e ao impacto (GENTIL, 2012).

Uma proposta alternativa de proteção anticorrosiva é o uso de tintas chamadas “ferrugens protetoras”, cuja origem está baseada no comportamento dos denominados “aços patináveis” (BARBOSA, 1993). Durante um processo corrosivo, uma corrente circula entre as áreas anódica e catódica devido às reações de oxidação e de redução que ocorrem na superfície metálica. Essa técnica propõe interromper essa corrente circulante através da manutenção de toda a superfície em um mesmo nível de potencial. Para tal, aplica-se uma tinta pigmentada com um óxido de composição igual a da ferrugem que é formada naturalmente quando o metal está exposto ao meio corrosivo (SANTOS, 2005). Na ocorrência de danos mecânicos na pintura que venham a expor o aço-carbono, a tinta formulada segundo este princípio neutraliza o fluxo de corrente na superfície metálica, criando uma variação quase nula de potencial. Tal fato seria possível porque a aplicação desta tinta sobre o aço-carbono evitaria as eventuais diferenças de potenciais que ocorreriam entre a superfície oxidada e a película de tinta, minimizando ou até mesmo suprimindo o desenvolvimento de corrosão filiforme sob a película (GENTIL, 2012). Desta forma, as tintas denominadas “ferrugens protetoras” se propõem a funcionar com base nos princípios da termodinâmica eletroquímica, além do convencional mecanismo de proteção por barreira comum para a maioria das tintas usadas industrialmente.

Atualmente, a COPPE/UFRJ e a Marinha do Brasil (MB) possuem uma patente junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) de uma tinta formulada com base no princípio das “ferrugens protetoras”, a partir do qual se objetiva comercializar, em parceria com um fabricante de tintas com unidade fabril no Brasil, uma tinta “ferrugem protetora” para emprego como tinta de fundo ou *primer* nos esquemas de pintura de navios. Considerando

que a MB possui esquemas de pintura próprios para proteção anticorrosiva dos seus navios, assim como diversas bases navais e estaleiros ao longo do país que realizam procedimentos de preparação da superfície e pintura de acordo com os serviços disponíveis localmente, torna-se de suma importância avaliar o comportamento destas tintas quando submetidas a testes que simulam as diferentes intempéries do ambiente marinho. Ademais, observando o viés da viabilidade técnica e econômica, fica evidente a necessidade de se comparar o desempenho da tinta "ferrugem protetora" em lide com o das tintas de fundo utilizadas pela Marinha.

Portanto, este trabalho visa a avaliar o desempenho de dois sistemas de *primers*, sendo um deles formulado com base nas "ferrugens protetoras" e outro já convencionalmente empregado nas áreas dos navios da MB que ficam imersas na água do mar, quando submetidos a diferentes preparações de superfície e sob condições variadas de proteção catódica. No presente estudo, a avaliação do desempenho dos revestimentos é realizada por meio de ensaios acelerados de corrosão e pela análise de propriedades anticorrosivas (de barreira e da ação dos pigmentos) e de aderência. Com relação ao sistema de *primers* usado nas embarcações da MB, este é composto de uma demão de tinta epóxi tolerante à umidade residual pigmentada com fosfato de zinco e de uma demão de tinta epóxi modificada com fosfato de zinco. Para completar a proteção destas regiões dos navios, ainda são utilizadas uma demão de tinta seladora e uma demão de tinta anti-incrustante sobre este conjunto de *primers*. Cabe ressaltar que a tinta epóxi tolerante à umidade residual se faz necessária em virtude do uso de jateamento abrasivo úmido ou de hidrojateamento na maioria dos serviços de manutenção em que é necessário realizar a pintura externa do navio.

Como objetivos específicos deste trabalho podem ser citados:

– Verificar qual dos sistemas de *primers* apresenta melhor desempenho em ensaios acelerados de corrosão e eletroquímicos, quanto aos critérios de: grau de degradação dos revestimentos, presença de corrosão no substrato, aderência, avanço de delaminação e de corrosão a partir da incisão, área delaminada no descolamento catódico, evolução do potencial com o tempo de ensaio e tipo de mecanismo de deterioração e de proteção dos revestimentos;

– Avaliar a tolerância dos revestimentos à proteção catódica quando operando dentro da faixa de potencial recomendada na literatura e quando superdimensionada (descolamento catódico);

– Avaliar qual das preparações de superfície estudadas favorece o melhor desempenho para os revestimentos, quando submetidos aos ensaios acelerados de corrosão e eletroquímicos; e

– Verificar a demanda de corrente de proteção catódica para cada sistema de *primers* quando submetidos ao potencial de proteção recomendado na literatura para estruturas marítimas.

Nas próximas seções são apresentados os seguintes tópicos:

– Capítulo 2: a revisão bibliográfica, que contempla uma abordagem geral sobre preparação de superfície, proteção catódica e pintura, detalhando os princípios de funcionamento das tintas “ferrugem protetora” e epóxi fosfato de zinco;

– Capítulo 3: a metodologia da pesquisa na qual se baseou esta dissertação;

– Capítulo 4: os resultados obtidos com os ensaios realizados e as respectivas discussões; e

– Capítulo 5: um resumo das principais conclusões deste estudo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MÉTODOS DE COMBATE À CORROSÃO

No estudo de um processo corrosivo sempre devem ser consideradas as variáveis dependentes do material metálico, da sua forma de emprego e do meio corrosivo (GENTIL, 2012). Existem várias tecnologias disponíveis para proteção contra corrosão e a sua seleção deve sempre considerar aspectos de ordem técnica e econômica. Além disso, a identificação das características e do mecanismo do processo corrosivo é uma etapa preliminar importante na busca pela solução conveniente do problema de corrosão. De forma geral, os métodos adotados para diminuir a taxa de corrosão dos materiais metálicos podem ser enquadrados nos seguintes grupos (GENTIL, 2012):

– Métodos baseados na modificação do processo (é o caso da proteção catódica);

– Métodos baseados na modificação do meio corrosivo;

– Métodos baseados na modificação do metal; e

– Métodos baseados no emprego de revestimentos protetores.

O aço-carbono é largamente aplicado em estruturas marítimas e *offshore* devido às excelentes propriedades mecânicas, disponibilidade e custo razoável. Entretanto, essa liga metálica amplamente utilizada não possui resistência à corrosão em meio aquoso salino (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993), sendo necessário protegê-la por um dos métodos descritos anteriormente. Desta forma, a aplicação de revestimentos eficazes e proteção catódica são largamente empregadas na indústria naval para a proteção das estruturas marítimas. Entretanto, para que um revestimento apresente o desempenho esperado, é fundamental que seja efetuada uma adequada limpeza e preparação da superfície metálica antes da sua aplicação sobre o substrato.

2.2 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Os revestimentos funcionam como proteção anticorrosiva porque eles aderem bem ao substrato, possuem boa força coesiva, resistem ao intemperismo e à deterioração química e impedem a permeação de agentes prejudiciais ou corrosivos (WELDON, 2009).

Seja qual for o revestimento aplicado, deve-se ter cuidado especial com a preparação prévia da superfície, que é um fator crucial na obtenção de uma boa adesão: uma excelente pintura, se for mal aplicada, será em geral menos eficaz do que uma pintura de qualidade

inferior aplicada em boas condições (POURBAIX, 1973). Além disso, grande parte das falhas prematuras em revestimentos por pintura decorre de problemas ocorridos nesta fase. Portanto, esta é uma das etapas mais importantes no processo de pintura, sendo indispensável para que uma tinta apresente o desempenho esperado.

A limpeza e a preparação da superfície visam remover os contaminantes da superfície (carepa de laminação, produtos de corrosão, sais, óleos, graxas, tintas envelhecidas, etc.) e criar condições que propiciem uma aderência satisfatória aos revestimentos (GENTIL, 2012). A presença de contaminantes muitas vezes não só prejudica a aderência, mas acarreta no surgimento de defeitos graves na pintura como, por exemplo, empolamento, descascamento e porosidades. Entretanto, é necessário ressaltar que não existe uma preparação de superfície metálica de caráter universal, pois o que pode ser indesejável para certo tipo de revestimento, pode não ser prejudicial, sendo até desejável em outro. Como exemplo, há na literatura a existência de tintas que podem ser aplicadas sobre camadas oxidadas, tendo como condição que esta ferrugem esteja limpa, compacta e bem aderida à superfície metálica (GENTIL, 2012).

Os meios de remoção de sujidades mais frequentemente usados são: limpeza com solventes, limpeza por ação química (decapagem ácida e alcalina) e limpeza por ação mecânica (GENTIL, 2012). Existem normas que padronizam alguns desses processos de preparação de superfícies metálicas para pintura, como é o caso daquelas publicadas pela(s): instituições americanas *Society for Protective Coatings* (SSPC) e *National Association of Corrosion Engineers* (NACE); instituição sueca *Swedish Standards Institute* (SIS) – norma SIS 055900-67 (*Pictorial Surface Preparation*); e entidades internacionais, como a *International Organization for Standardization* (ISO) – norma ISO 8501 (*Preparation of steel substrates before application of paints and related products — Visual assessment of surface cleanliness*). No Brasil, as normas da Petrobras e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) são comumente aplicadas. Neste estudo, serão abordadas as modalidades relacionadas à limpeza com solventes e por ação mecânica, que são largamente empregadas pela indústria naval durante as atividades de pintura em obras de grande porte.

Cabe salientar que, antes da limpeza da superfície, é importante avaliar o aspecto visual da área que será tratada e pintada. A norma ISO 8501-1 (ISO, 2007) define os graus de oxidação de uma superfície de aço-carbono sem revestimento, de forma a considerar as condições em que ela se encontra antes da execução do processo de limpeza. Estes graus de oxidação são (ISO, 2007):

– **Grau A**: superfície do aço completamente coberta de carepa de laminação intacta e praticamente sem corrosão;

– **Grau B**: superfície do aço com princípio de corrosão, onde a carepa de laminação começa a desagregar;

– **Grau C**: superfície de aço da qual a carepa de laminação tenha sido totalmente removida pela corrosão ou que possa ser retirada por meio de raspagem, podendo apresentar formação leve de alvéolos;

– **Grau D**: superfície de aço da qual a carepa de laminação tenha sido totalmente removida pela corrosão e que apresenta corrosão alveolar bastante intensa. A Figura 1 demonstra visualmente os padrões descritos na ISO 8501-1 (ISO, 2007).

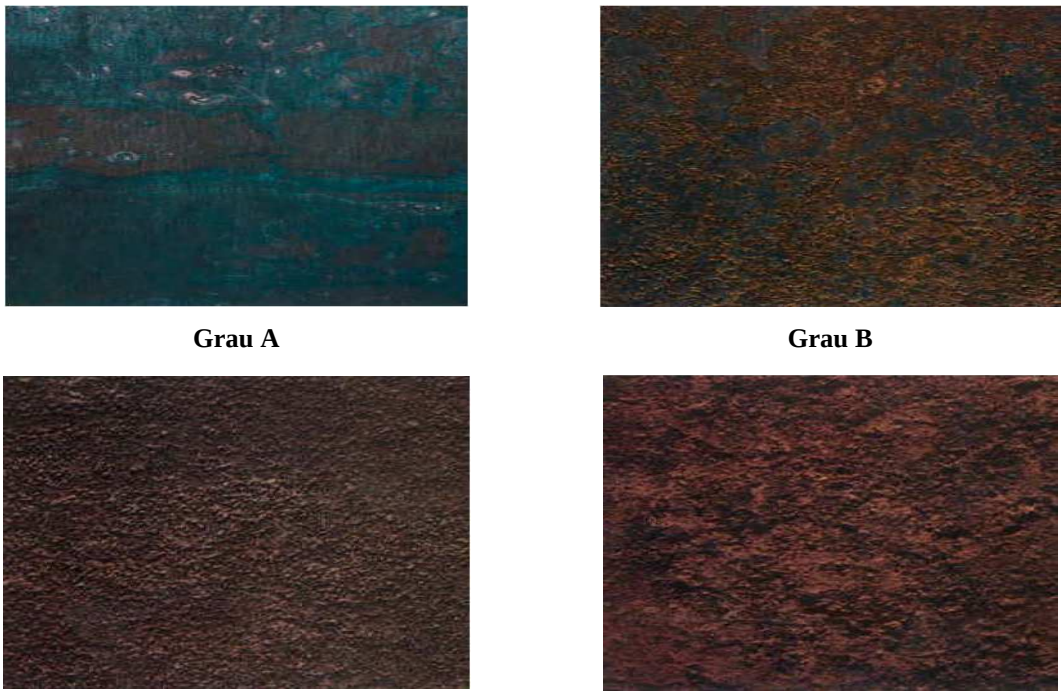


Figura 1: Graus de oxidação do aço antes da execução do processo de limpeza (adaptado de WEG TINTAS).

No caso de superfícies de aço com pintura prévia, o grau de degradação pode ser avaliado com base na norma ASTM D610 (ASTM, 2008), da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), que considera o tipo de distribuição da corrosão e o percentual de área corroída, ou com base na norma ISO 4628-3 (ISO, 2016), que classifica o nível de corrosão com base em padrões fotográficos ou em percentual de área corroída, conforme apresentado nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1: Percentual e descrição da avaliação da corrosão em superfícies pintadas segundo a norma ASTM D610 (adaptado de ASTM, 2008 (Revised 2012)).

Grau de corrosão	Percentual da superfície corroída	Tipos de distribuição da corrosão[1]		
		***Spot* (S)**	***General* (G)**	***Pinpoint* (P)**
10	Menor que ou igual a 0,01%	Nenhum		
9	Maior que 0,01% e até 0,03%	9–S	9–G	9–P
8	Maior que 0,03% e até 0,1%	8–S	8–G	8–P
7	Maior que 0,1% e até 0,3%	7–S	7–G	7–P
6	Maior que 0,3% e até 1,0%	6–S	6–G	6–P
5	Maior que 1,0% e até 3,0%	5–S	5–G	5–P
4	Maior que 3,0% e até 10,0%	4–S	4–G	4–P
3	Maior que 10,0% e até 16,0%	3–S	3–G	3–P
2	Maior que 16,0% e até 33,0%	2–S	2–G	2–P
1	Maior que 33,0% e até 50,0%	1–S	1–G	1–P
0	Maior que 50,0%	Nenhum		

1. Tipos de distribuição da corrosão:

S: *Spot Rusting* – ocorre quando o "*bulk*" da corrosão é concentrado em poucas áreas localizadas da superfície pintada.

G: *General Rusting* – ocorre quando vários tamanhos de pontos de corrosão são distribuídos randomicamente ao longo da superfície.

P: *Pinpoint Rusting* – ocorre quando a corrosão é distribuída ao longo da superfície como vários pontos pequenos e individuais de corrosão.

Tabela 2: Classificação do grau de corrosão em superfícies pintadas em termos de percentual de área corroída, conforme a norma ISO 4628-3 (adaptado de ISO, 2016).

Grau de corrosão	Percentual de área corroída (%)
Ri 0	0
Ri 1	0,05
Ri 2	0,5
Ri 3	1
Ri 4	8
Ri 5	40 a 50

No Brasil, alguns centros de pesquisa publicaram normas na área da pintura industrial para a avaliação das superfícies revestidas considerando não apenas as recomendações dos percentuais de corrosão previstos na norma ASTM D610 (ASTM, 2008), mas também as condições físicas do revestimento, como na norma N-9 da Petrobras (PETROBRAS, 2013), e na norma NE-009, da Eletrobras (ELETROBRAS, 2016a). Nestes casos, as seguintes descrições do grau de degradação do aço pintado são empregadas para caracterizar o substrato

quanto à presença de defeitos de pintura (aspectos gerais do revestimento) e ao percentual de área corroída (PETROBRAS, 2013) (ELETROBRAS, 2016a):

– **Grau 8**: pintura existente quase intacta e menos de 0,1 % de corrosão na superfície;

– **Grau 6**: pintura de acabamento com empoamento ou "gizamento", podendo apresentar tinta de fundo exposta. É admissível leve manchamento ou empolamento após o tratamento das manchas. Menos de 1 % da área pode estar afetada por corrosão, descascamento ou tinta solta;

– **Grau 4**: pintura com empoamento ou "gizamento" intenso, empolada ou com manchas de oxidação, podendo ter até 10 % de sua superfície com corrosão, bolhas de oxidação, tinta solta e pequena incidência de pites (corrosão puntiforme);

– **Grau 2**: pintura com empoamento ou "gizamento" intenso, empolada ou com manchas de oxidação, podendo ter até 33 % de sua superfície com corrosão, bolhas, tinta solta e pequena incidência de pites (corrosão puntiforme); e

– **Grau 0**: presença intensa de corrosão, tinta sem aderência e formação severa de corrosão por pites e alvéolos.

As normas internacionais ISO 8501 (*Preparation of steel substrates before application of paints and related products — Visual assessment of surface cleanliness*) e ISO 8502 (*Preparation of steel substrates before application of paints and related products — Tests for the assessment of surface cleanliness*) oferecem métodos de avaliação visual e de análises químicas da presença e da concentração superficial de contaminantes, respectivamente. No entanto, elas não possuem uma recomendação do limite permissível de contaminação salina que é tolerável nos sistemas de pintura. Sais na superfície do aço podem absorver umidade do ar, causar empolamento osmótico no sistema de pintura e acelerar a taxa de corrosão.

A indústria desenvolveu vários métodos para extração e detecção de sais solúveis na superfície a ser pintada. Entre os mais comuns estão o *Swabbing Test* (determina o teor de cloreto e de íon ferroso e o pH), o método *Bresle* (estabelece o teor de sais solúveis por medição de condutividade) e o *Chlor Test C-S-N Salts* (mede sais solúveis de cloreto, sulfato e nitrato). No entanto, cabe ressaltar que a eficiência de extração pode variar significativamente entre os métodos, pois depende de muitos fatores: tempo de extração, condição da superfície do aço (rugosidade, grau de corrosão, etc.), concentração dos sais no substrato, etc. (FUENTE, CHICO e MORCILLO, 2006).

O desempenho do esquema de pintura aplicado sobre um substrato contaminado com sais (particularmente cloretos, sulfatos e nitratos) depende de diferentes fatores, tais como: o ambiente do serviço, o tipo e o projeto do sistema de pintura, a espessura do revestimento,

assim como a natureza e a quantidade de contaminantes salinos. Normas mundialmente empregadas para homologação de sistemas de pintura para aplicação em obras do setor naval, como a Resolução IMO PSPC MSC.215(82) (IMO, 2006), e do setor *offshore*, como a Norsok M-501 (NORSOK, 2012), estabelecem os seguintes valores máximos permissíveis de sais medidos em miligramas de NaCl por metro quadrado: $\leq$ 50 mg/m^2 e $\leq$ 20 mg/m^2, respectivamente. Por outro lado, no Brasil a norma Petrobras N-9 (PETROBRAS, 2013) estabelece como critério de aceitação da superfície a ser pintada o teor máximo de cloreto de 70 mg/m^2 em regiões atmosféricas e de 30 mg/m^2 em áreas imersas, enterradas ou submersas. Fuente et al. (2006) afirmam que diferentes sistemas de pintura toleram diferentes níveis de contaminação por sais e que o nível máximo admissível para um determinado esquema de pintura depende das condições a que estão expostas, o que acarreta em recomendações distintas para o limite de sais solúveis. Eles concluem que a maioria dos estudos estabelece o nível máximo tolerável de cloreto na faixa de 20 – 100 mg/m^2 (FUENTE, CHICO e MORCILLO, 2006). A Tabela 3 reúne os principais teores de cloreto recomendados por diferentes instituições no mundo.

Tabela 3: Níveis de cloreto permitidos em substratos metálicos (produção do próprio autor).

Instituição	Teor de cloreto máximo (mg/m^2)
IMO (tanque de lastro) (IMO, 2006)	50
Norsok (NORSOK, 2012)	20
United States Navy (áreas não imersas) (FUENTE, CHICO e MORCILLO, 2006)	50
United States Navy (áreas imersas) (FUENTE, CHICO e MORCILLO, 2006)	30
Petrobras (áreas não imersas) (PETROBRAS, 2013)	70
Petrobras (áreas imersas) (PETROBRAS, 2013)	30

Segundo Morcillo (1999), ao avaliar a influência de sais solúveis no efeito da corrosão na interface substrato/revestimento, em especial dos ânions cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) e nitrato (NO_3^-), foi verificado que o cloreto originou o maior efeito corrosivo, seguido do nitrato e do sulfato (MORCILLO, 1999). Este autor reporta alguns níveis críticos de contaminação avaliados por alguns estudos em diferentes atmosferas de exposição. Dentre eles, é citada a *British Ship Research Association* (BSRA), que efetuou um estudo na água do mar com o objetivo de verificar o grau de empolamento de um sistema de pintura em função

do tipo de tinta, da espessura do filme e do nível de contaminação salina na interface metal/substrato. Como resultado, para uma espessura de filme seco geralmente usada em estruturas marítimas (≈ 250 μm) não foi observado empolamento na tinta para níveis de contaminação salina, com cloretos e sulfatos, abaixo de 500 $mg.m^{-2}$ (MORCILLO, 1999).

2.2.1 **Limpeza com solventes**

A limpeza com solventes tem como finalidade a remoção de óleos, graxas e contaminantes suscetíveis à ação do solvente empregado. Quando necessária, deve ser efetuada antes do processo de preparação da superfície que remove ferrugem, carepa de laminação ou camada de tinta antiga aderente, e antes da aplicação de qualquer tinta (ISO, 2007). Por exemplo, no caso de substratos ferrosos oxidados, após a limpeza com solvente é realizada a remoção dos produtos de corrosão por meio de outras técnicas, como o jateamento abrasivo. Em algumas situações específicas, esta pode ser a etapa principal da preparação da superfície, ou seja, após a sua execução aplica-se o revestimento (GENTIL, 2012). A limpeza com solventes também é importante para evitar, no caso de óleos ou graxas, a contaminação das ferramentas de limpeza e dos abrasivos, o aparecimento de defeitos de pintura, além de reduzir o risco de problemas de aderência dos revestimentos (GENTIL, 2012). Caso seja observada na superfície do aço a presença de terra, salpicos de cimento e outros contaminantes sólidos que possam interferir na execução da limpeza com solvente, eles devem ser previamente removidos (PETROBRAS, 2013).

As normas SSPC-SP 1 (SSPC, 2015) e ABNT NBR 15158 (ABNT, 2016) padronizam os procedimentos de limpeza com solventes, prevendo procedimentos que vão desde a limpeza com um pano limpo até o desengraxe com vapor. A escolha da técnica dependerá, principalmente, do tipo de contaminação, assim como das dimensões dos equipamentos e estruturas, da complexidade geométrica, das condições de acesso e da viabilidade operacional de execução (GENTIL, 2012). Entre os produtos mais usados na limpeza, podem ser citados: detergentes, soluções alcalinas, solventes orgânicos, vapor e água doce ou potável.

2.2.2 **Limpeza por ação mecânica**

A limpeza por ação mecânica pode ser efetuada por meio de ferramentas mecânicas e/ou manuais, de jateamento abrasivo (seco ou úmido) e de hidrojateamento.

2.2.2.1 Limpeza por meio de ferramentas mecânicas e/ou manuais

Limpeza empregada para remover camada de óxidos ou outros materiais não muito aderentes, especialmente em pequenas áreas e em ambientes internos ou com baixa e média agressividade. Geralmente é indicada para os casos onde não é possível realizar jateamento abrasivo, a exemplo de locais que estejam próximos a motores, painéis elétricos e outros equipamentos que possam ser prejudicados com o pó do abrasivo. Ela é largamente utilizada em pintura de retoque, principalmente nos serviços de manutenção. Além disso, apresenta baixo rendimento de produtividade, de no máximo 1 $m^2 h^{-1}$ (GENTIL, 2012).

As ferramentas manuais possibilitam efetuar a raspagem, o escovamento ou o lixamento da superfície, por meio de lixas, escovas de aço, martelos de impacto e raspadeiras. Já as ferramentas mecânicas possibilitam realizar uma limpeza mais minuciosa, através de escovas de aço e lixadeiras rotativas, ferramentas de impacto (a exemplo das pistolas de agulhas) e esmerilhadeiras. Neste processo, é necessário ter o cuidado de não polir a superfície metálica, uma vez que isto reduzirá a aderência da pintura subsequente.

Os padrões de limpeza da superfície do aço por meio de ferramentas mecânicas e/ou manuais são estabelecidos pela norma ISO 8501-1 como os graus St 2 e St 3, que correspondem, respectivamente, aos padrões SP 2 e SP 3 da norma SSPC. A norma ISO 8501-1 (ISO, 2007) apresenta as seguintes definições para os padrões citados anteriormente:

– **Grau St 2**: superfície de aço tratada com ferramentas manuais ou mecânicas que, quando examinada sem ampliação, deve estar livre de óleo, graxa e sujeira visíveis, assim como de carepa de laminação não aderente, de ferrugem e tinta soltas e de outros contaminantes estranhos (ISO, 2007). O aspecto final do substrato deve corresponder às gravuras com designação St 2. Esta limpeza não se aplica a grau de intemperismo A. Para os demais graus, os padrões de limpeza são: B St 2, C St 2 e D St2; e

– **Grau St 3**: superfície de aço tratada com ferramentas manuais ou mecânicas de forma mais minuciosa e vigorosa que no grau St 2, que apresenta brilho metálico característico após o tratamento (ISO, 2007). Também não se aplica a grau de intemperismo A. Para os demais graus, os padrões de limpeza são B St 3, C St 3 e D St 3.

Apesar do emprego da limpeza por ferramentas manuais e/ou mecânicas ser comum no campo da pintura industrial, os produtos de corrosão não são completamente removidos da superfície (GENTIL, 2012), como pode ser observado pela descrição dos padrões de limpeza e pelo esquema da Figura 2. Este fato acarreta numa menor durabilidade do revestimento quando comparada àquela que seria obtida se o substrato fosse tratado com um grau de

limpeza melhor, como o jateamento abrasivo grau Sa 3 ou grau Sa 2 ½ (GENTIL, 2012), que serão discutidos posteriormente.

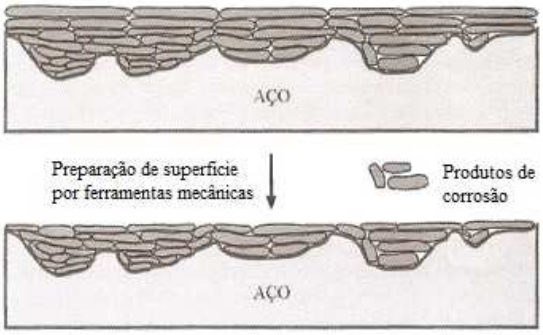


Figura 2: Representação esquemática do aspecto do aço, antes e após a preparação da superfície por meio de ferramentas mecânicas (adaptado de GENTIL, 2012).

O emprego de preparação de superfície com graus de limpeza St 2 e St 3 ainda é mais crítico em atmosferas agressivas (industrial e marinha). Foi verificada a presença de sais solúveis, principalmente cloretos e sulfatos, nos produtos de corrosão existentes sobre a superfície metálica, mesmo após a realização destas preparações (GENTIL, 2012). Sabe-se que os sais solúveis tendem a se acumular nas camadas mais profundas dos produtos de corrosão, precisamente naquelas que estão mais firmemente aderidas no substrato metálico (FUENTE, CHICO e MORCILLO, 2006). A presença destes sais reduz substancialmente a durabilidade da proteção anticorrosiva conferida pelos esquemas de pintura, pois promove o empolamento osmótico do revestimento e a corrosão metálica sob ele (FUENTE, CHICO e MORCILLO, 2006). Ao utilizar este tipo de limpeza, as tintas do esquema de pintura a ser aplicado devem ser tolerantes aos padrões de limpeza St 3 ou St 2.

A SSPC possui outras duas normas que remetem ao uso de ferramentas mecânicas na preparação da superfície, mas que produzem padrões de limpeza diferentes dos já mencionados SP 2 e SP 3. Tais normas são a SSPC-SP 11 (SSPC, 2012) e a SSPC-SP 15 (SSPC, 2013). A primeira define um tratamento mecânico com obtenção do grau de limpeza do aço ao metal nu, isento de oxidação, e a segunda um grau de limpeza comercial. Ambas estabelecem como requisito técnico a obtenção de um perfil de rugosidade mínimo de 25 micrometros. O grau de limpeza SSPC-SP 11 (SSPC, 2012), quando visto sem ampliação, deve ser livre de contaminantes visíveis como óleo, graxa, poeira, corrosão, pintura velha, óxidos, carepa de laminação, produtos de corrosão e outros materiais estranhos. Leve resíduo de corrosão e pintura é permitido em fundo de alvéolos ou pites se a superfície original

apresentar este tipo de corrosão. O SSPC-SP 11 difere do grau de limpeza SP 3 porque este requer apenas a remoção de materiais fracamente aderidos e não possui como objetivo expor a superfície ao metal nu nem produzir um mínimo perfil de rugosidade (SSPC, 2012). Comparando com o grau de limpeza SP 15, o SP 11 não permite a presença de manchas/sujidades residuais no metal após a limpeza, o que não é verdade para o SP 15.

O grau de limpeza SSPC-SP 11 (SSPC, 2012) vem sendo cada vez mais empregado como alternativa às demais preparações de superfície por ferramentas mecânicas e manuais, em virtude de oferecer uma superfície com melhor padrão de limpeza (ao metal nu) e de ser aplicável em locais de difícil acesso nas estruturas marítimas, onde não é possível usar o jateamento abrasivo ou hidrojateamento. Um exemplo disso é a adoção deste padrão de limpeza na norma de pintura da Petrobras, a N-13 (PETROBRAS, 2016), que permite o uso de ferramentas mecânico-rotativas, conforme a SSPC-SP 11, para preparação da superfície de regiões onde não se pode usar o jato abrasivo. Porém, há de se considerar questões operacionais para o uso das ferramentas que conferem o grau de limpeza SSPC SP 11, tais como produtividade, viabilidade econômica e geometria das peças a serem tratadas. Geralmente, tem aplicação na remoção de corrosão em pequenas áreas para pintura de retoque.

2.2.2.2 **Limpeza por meio de jateamento abrasivo (seco ou úmido)**

Método de preparação de superfície metálica para pintura que consiste, basicamente, em se fazer colidir, contra a superfície a ser limpa, partículas de abrasivo a altas velocidades (GENTIL, 2012). A projeção pode ser efetuada por meio de ar comprimido ou através de força centrífuga. Além disso, pode ser realizado em condição seca ou úmida, esta última com emprego em conjunto de água.

O jateamento abrasivo é um dos métodos de preparação de superfície por ação mecânica mais eficaz, devido às seguintes características descritas na norma ISO 8504-2 (ISO, 2000):

– O método permite uma alta taxa de produção;

– O equipamento empregado no método pode ser estacionário ou móvel e é adaptável ao objeto a ser limpo;

– É aplicável à maioria dos tipos e formas de superfícies de aço;

– Possibilita obter diferentes graus de preparação da superfície e perfis de rugosidade;

– Permite produzir efeitos como limpeza, rugosidade, nivelamento e lapidação; e

– Possibilita remover apenas o revestimento que possui falhas, deixando aquele que ainda está adequado.

Conforme descrito na ISO 8504-2 (ISO, 2000), além de efetuar a remoção dos contaminantes, este método de limpeza também permite obter um perfil de ancoragem (rugosidade) adequado ao substrato metálico, conforme esquematizado na Figura 3 (GENTIL, 2012). Apesar da sua grande eficiência, é necessário efetuar uma limpeza prévia da superfície com solventes antes da sua execução, de modo a evitar a contaminação do abrasivo e da superfície com óleos e graxas (GENTIL, 2012).

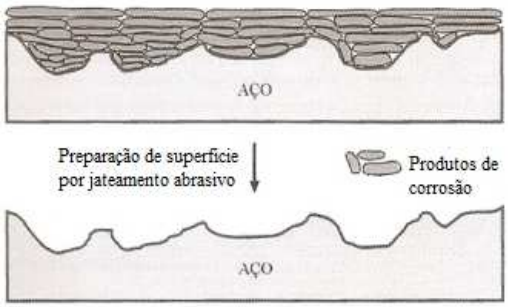


Figura 3: Representação esquemática da eficiência do jateamento abrasivo (adaptado de GENTIL, 2012).

De uma forma geral, quanto melhor o grau de limpeza e maior o perfil de rugosidade, maior será a adesão das tintas e melhor o desempenho e a durabilidade do esquema de pintura. No entanto, superfícies com perfil de ancoragem muito alto que recebem uma camada de tinta muito fina, com o tempo apresentam manchas de ferrugem pontuais na superfície da película, onde os picos do metal não foram suficientemente protegidos (WELDON, 2009).

Existe uma grande variedade de materiais sólidos naturais e sintéticos que podem ser usados como abrasivos no jateamento. Cada material tem um desempenho característico (produtividade e perfil de rugosidade diferentes) e pode produzir uma aparência final no substrato. O tamanho e a forma das partículas de um abrasivo podem mudar durante o seu uso e reúso, o que pode afetar a rugosidade da superfície jateada durante a execução do jateamento (ISO, 2000). Em geral, os abrasivos devem ser duros, de granulometria uniforme e isentos de materiais estranhos que possam contaminar a superfície a ser jateada (GENTIL, 2012). Os mais utilizados para jateamento são: escória de fundição de cobre (constituída principalmente de óxidos de ferro e de sílica), granalha de aço (esférica ou angular), bauxita sinterizada, abrasivo com esponja e areia. É importante destacar que o jateamento abrasivo com areia tem sofrido severas restrições em nível mundial, sendo proibido em muitos países,

inclusive no Brasil. Tal fato decorre do pó gerado pela fragmentação da areia, cujo constituinte básico é a sílica (SiO_2), se depositar nos alvéolos dos pulmões ao ser inalado, resultando numa doença letal conhecida como silicose. No Brasil, a portaria da Secretaria de Inspeção do Trabalho (SIT, 2004) proíbe o jateamento com areia seca ou úmida.

No processo de jateamento abrasivo, vários fatores devem ser controlados, a fim de se alcançar o grau de limpeza desejado, sem o risco de obter uma superfície aparentemente limpa, porém com contaminações. Dentre os fatores mais importantes, pode-se destacar:

– **qualidade do ar comprimido**: o ar deve ser limpo e seco (isento de umidade e óleo);

– **qualidade e características técnicas do abrasivo**: a granulometria deve ser adequada ao perfil de rugosidade desejado e o abrasivo deve atender ao teor máximo de sais recomendado pelas normas vigentes;

– **pH**: o abrasivo, assim como a água usada no jato úmido, devem ter um pH na faixa de 6,5 e 7,5 (GENTIL, 2012) (ELETROBRAS, 2016b); e

– **dureza, formato das partículas e pureza dos abrasivos**: características que interferem no grau de limpeza e na altura do perfil de rugosidade da superfície (GENTIL, 2012).

Os graus de limpeza obtidos no jateamento abrasivo são normalmente avaliados com base nos padrões das normas técnicas da ISO e da SSPC. Nenhuma destas normas determina o uso de um abrasivo em particular ou requer um perfil de rugosidade específico. A ISO 8501-1 prevê os seguintes padrões de limpeza para superfícies de aço-carbono tratadas por jato abrasivo (ISO, 2007):

– **Grau Sa 1**: quando examinada sem ampliação, a superfície deve estar livre de óleo, graxa e sujeira visíveis, assim como de carepa de laminação solta, ferrugem e pintura existente não aderidas e outros contaminantes estranhos (ISO, 2007). É conhecido como jateamento abrasivo leve ou "*Brush-off*" e equivalente ao padrão da norma SSPC-SP 7/NACE n° 4 (*Brush-Off Blast Cleaning*). A aparência final deve corresponder às fotos com designação Sa 1 e esta limpeza não se aplica ao grau de intemperismo (oxidação) A. Os demais graus de limpeza são: B Sa 1, C Sa 1 e D Sa 1.

– **Grau Sa 2**: quando examinada sem ampliação, a superfície deve estar livre de óleo, graxa e sujeira visíveis, assim como praticamente de quase toda carepa de laminação, produtos de corrosão, tintas e materiais estranhos (ISO, 2007). É conhecido também como jateamento abrasivo comercial e equivalente ao padrão da SSPC-SP 6/NACE nº 3 (*Commercial Blast Cleaning*). Esta norma detalha os requisitos para os serviços de jateamento abrasivo comercial seco, descreve o grau de limpeza e define que no máximo 33% de cada

unidade de área da superfície tratada podem apresentar manchas ou sombreados (SSPC/NACE, 2007). A aparência final deve corresponder às fotos de designação Sa 2 e esta limpeza também não se aplica ao grau de intemperismo A. Para os demais graus, os padrões de limpeza são: B Sa 2, C Sa 2 e D Sa 2.

– **Grau Sa 2 ½**: quando examinada sem ampliação, a superfície deve estar livre de óleo, graxa e sujeira visíveis, assim como de carepa de laminação, ferrugem, pintura e outros materiais estranhos. Qualquer traço de contaminação remanescente deve aparecer somente como manchas tênues ou estrias (ISO, 2007). Esta descrição da norma ISO 8501-1 é conhecida como jateamento ao metal quase branco e equivale à descrição da norma SSPC SP-10/NACE 2 (*Near-White Metal Blast Cleaning*), exceto no fato de que esta última, além de descrever o grau de limpeza, define que no máximo 5% de cada unidade de área da superfície tratada podem apresentar manchas ou sombreados (SSPC/NACE, 2007). A aparência final deve corresponder às fotos com designação Sa 2 ½ e os padrões de limpeza são: A Sa 2 ½, B Sa 2 ½, C Sa 2 ½ e D Sa 2 ½.

– **Grau Sa 3**: quando examinada sem ampliação, a superfície deve estar livre de óleo, graxa e sujeira visíveis. Além disso, a carepa de laminação, a ferrugem, as tintas e os materiais estranhos devem ser totalmente removidos. Esta descrição equivale àquela da norma SSPC-SP 5/NACE nº 1 (*White Metal Blast Cleaning*) e é conhecida como jateamento abrasivo ao metal branco. A superfície deve apresentar uma coloração metálica uniforme e uma aparência final correspondente às gravuras de designação Sa 3. Os padrões de limpeza correspondentes são: A Sa 3, B Sa 3, C Sa 3 e D Sa 3.

Cabe salientar que, após a realização do jateamento abrasivo, independente do grau de limpeza que se deseja obter, a superfície deve ser limpa com aspirador de pó, com ar comprimido seco e limpo ou com escova limpa para permitir a adequada inspeção visual da limpeza e a realização da etapa seguinte de pintura. A Figura 4 exemplifica os padrões de limpeza por jateamento abrasivo seco em aço-carbono com graus de oxidação C e D.

Os padrões fotográficos da ISO 8501-1, que auxiliam na avaliação visual dos graus de preparação da superfície, foram obtidos pelo jateamento seco em uma superfície de aço-carbono com areia de quartzo (ISO, 2007). O uso de outros abrasivos pode afetar a aparência da superfície e causar mudanças na sua coloração. Diante disso, a norma apresenta alguns padrões fotográficos com jateamento realizado por outros abrasivos. Outro fator que pode alterar a aparência final da superfície tratada é o uso de água em conjunto com o abrasivo (jateamento abrasivo úmido). Neste caso, a norma permite o uso dos seus padrões fotográficos

de jateamento abrasivo seco como guia para avaliação do grau de preparação do substrato que foi submetido ao jato abrasivo úmido.

Entretanto, apesar da superfície secar alguns minutos após a execução do jateamento abrasivo úmido, pode ocorrer uma oxidação instantânea (*flash rust*) após lavagem e secagem, com formação de uma película de óxidos de ferro, de coloração amarelo-alaranjada (GENTIL, 2012). A cor do *flash rust* pode variar de acordo com a idade e a composição do aço e com o período que o substrato fica molhado antes de secar. Com o tempo, esse produto muda de amarelo-amarronzado (bem aderido, *light rust*) para um vermelho-amarronzado (fracamente aderido, *heavy rust*).

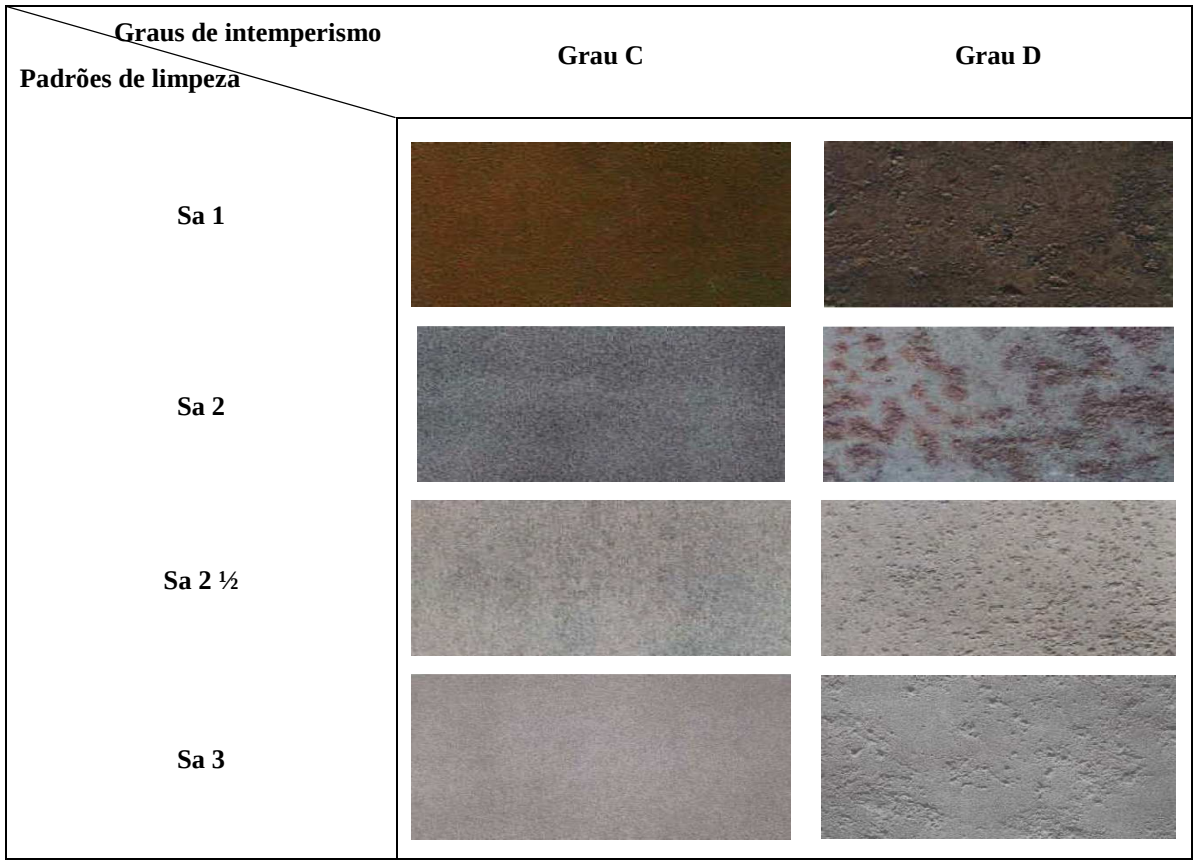


Figura 4: Padrões visuais de limpeza por jateamento abrasivo seco em aço-carbono com graus de intemperismo C e D (adaptado de WEG TINTAS).

Em função do tempo de exposição da superfície tratada ao ar e da agressividade do ambiente, o aço submetido ao jateamento abrasivo úmido pode apresentar quatro graus de oxidação instantânea (SSPC/NACE, 2015):

– **Sem *flash rust***: uma superfície de aço-carbono que, vista sem ampliação, não exibe oxidação instantânea visível;

– **Leve**: superfície de aço-carbono que, ao ser examinada sem ampliação, exibe pequenas quantidades de camadas de oxidação através da qual a superfície do aço pode ser observada. A oxidação ou descoloração pode ser uniformemente distribuída ou presente na forma de manchas, mas está firmemente aderida e não é facilmente removida por uma limpeza leve com um pano;

– **Moderado**: superfície de aço-carbono que, ao ser examinada sem ampliação, exibe uma camada de oxidação que obscurece a superfície original do aço. A camada de oxidação pode ser uniformemente distribuída ou presente na forma de manchas, mas está razoavelmente bem aderida e deixa marcas leves no pano que é levemente esfregado sobre o substrato; e

– **Intenso**: superfície de aço-carbono que, ao ser examinada sem ampliação, exibe uma camada de oxidação intensa que esconde a superfície original do aço completamente. A camada de oxidação pode ser uniformemente distribuída ou presente na forma de manchas, mas está fracamente aderida, é facilmente removida e deixa marcas significativas no pano que é levemente esfregado sobre o substrato.

Ao realizar o jateamento abrasivo úmido em grandes áreas, pode ser necessário o uso de inibidor de corrosão na água do jateamento, a fim de conseguir o tempo necessário para a realização da preparação de superfície sem que o substrato apresente um avançado estado de oxidação. No entanto, o uso de inibidores muitas vezes é evitado por se tratar de um sal: caso ele não seja totalmente removido do substrato por meio de lavagem com água potável, poderá ocasionar o empolamento osmótico do revestimento, principalmente em condições de imersão ou de exposição à alta umidade (GENTIL, 2012). Como alternativas, existem no mercado tintas tolerantes à umidade residual e tintas tolerantes à oxidação instantânea, o que diminui a tendência em usar inibidores na água do jateamento úmido (GENTIL, 2012).

Tradicionalmente, o método mais eficiente de preparação de superfície para aplicação de revestimento é o jateamento abrasivo seco (FUENTE, CHICO e MORCILLO, 2006). Este método é o mais adequado para mecanicamente quebrar as camadas de corrosão, carepa de laminação e tintas, e para produzir um perfil de rugosidade. Porém, não é efetivo na remoção de todos os sais solúveis em água existentes no substrato (FUENTE, CHICO e MORCILLO, 2006). O mesmo pode ser dito com relação aos tratamentos mecânicos, que não asseguram a remoção de todos os sais solúveis presentes (FUENTE, CHICO e MORCILLO, 2006). Com o intuito de remover adequadamente estes sais, frequentemente é necessário remover não apenas os produtos de corrosão, mas também o sal existente dentro dos pites de corrosão. Por este motivo, o uso de água na preparação da superfície é muitas vezes desejável, pois ajuda a

remover os contaminantes (inclusive salinos), a umedecer o abrasivo e a reduzir substancialmente a dispersão de partículas finas (poeira) oriundas do impacto do abrasivo com o substrato, mantendo a característica do jateamento seco de criar um perfil de rugosidade (WELDON, 2009). Uma desvantagem do jateamento úmido é o resíduo (lama) produzido pela mistura da água com o abrasivo e os resíduos da superfície, que precisa ser tratado antes de ser lançado no meio ambiente ou prever o uso de abrasivos ecologicamente mais adequados.

Existem processos que empregam água a altas pressões para remoção de contaminantes, como é o caso do hidrojateamento, que pode ser realizado usando pressões que variam de 34 MPa a 170 MPa (10.000 psi a 25.000 psi, hidrojateamento à alta pressão) ou maiores que 170 MPa (acima de 25.000 psi, hidrojateamento à ultra alta pressão) (GENTIL, 2012). Além disso, esta preparação de superfície geralmente é mais efetiva na remoção e na dissolução de sais. Contudo, estes jatos de água sem abrasivo são relativamente ineficientes na remoção de corrosão firmemente aderida ou de carepa de laminação (APPLEMAN, 2002). Ademais, o uso somente de água não é capaz de produzir um perfil de rugosidade normalmente recomendado para revestimentos de alto desempenho. Desta forma, o hidrojateamento é empregado em pintura de manutenção, onde a superfície possui um perfil de ancoragem prévio (APPLEMAN, 2002).

Appleman (2002) reuniu no seu artigo o resultado de diversos estudos que reportam a eficiência de remoção de cloretos em diferentes métodos de preparação de superfície, sob condição seca e úmida. Os resultados deste estudo estão expressos na Tabela 4.

É possível observar na Tabela 4 que, em geral, os tratamentos com ferramentas manuais e mecânicas apresentaram menores percentuais de extração de sal quando comparados aos jateamentos abrasivos e ao hidrojateamento. Além disso, para os diferentes graus de limpeza do jato abrasivo seco, foi possível observar uma gradativa melhora na remoção de sais à medida que se utilizou graus de limpeza mais minuciosos (Sa 3 > Sa 2 ½ > Sa 2). No entanto, as preparações de superfície com o emprego de água (jateamento abrasivo úmido e hidrojateamento) apresentaram os melhores resultados na remoção do cloreto, demonstrando assim a maior eficiência deles quanto a este requisito.

Outra característica geralmente observada no jateamento abrasivo seco e úmido é a diminuição do perfil de rugosidade durante estes processos de limpeza. Este fato foi observado por Nascimento (2012), que fez um estudo analisando o comportamento do perfil de rugosidade em aço carbono e em aço duplex com o tempo de jateamento abrasivo seco, mantendo-se a pressão, a distância do bico de jato e o ângulo de jateamento constantes. Ele

empregou no seu estudo os seguintes abrasivos: granalha de aço carbono, aço inox, bauxita sinterizada e alumina desmagnetizada, todos com perfil angular (NASCIMENTO, 2012).

Tabela 4: Comparação da remoção de cloreto obtida por diferentes preparações de superfície (adaptado de APPLEMAN, 2002).

Método		Sal remanescente (mg/m^2)	% Extraído	Referência
Ferramenta manual (SP 2)	Escova de aço	1600 – 2800	43,8%	Forsgren et al. (FORSGREN e APPELGREN, 2000)
	Escova de aço	152	9%	Allen (ALLEN, 1997)
Ferramenta mecânica	Escova de aço (SP 3)	2120 – 2960	35,4%	Forsgren et al. (FORSGREN e APPELGREN, 2000)
	Agulheiro (SP 3)	114	3%	Allen (ALLEN, 1997)
	Leve (SP 3)	162 – 241	43,5%	Trimber (TRIMBER, 1988)
	Leve (SP 3) + Vapor	86 – 129	69,9%	Trimber (TRIMBER, 1988)
	Intenso (SP 11)	70 – 139	72,1%	Trimber (TRIMBER, 1988)
	Intenso (SP 11) + Vapor	39 – 77	84,5%	Trimber (TRIMBER, 1988)
Jateamento Seco	Com abrasivo (Sa 2)	440 – 680	83%	Forsgren et al. (FORSGREN e APPELGREN, 2000)
	Com abrasivo (Sa 2½)	33	84%	Allen (ALLEN, 1997)
	Com abrasivo (Sa 3)	< 32 – 34	90,2%	Trimber (TRIMBER, 1988)[1]
Jateamento Úmido/ Hidrojateamento	Jateamento úmido com abrasivo	0 – 32	96,2%	Forsgren et al. (FORSGREN e APPELGREN, 2000)[2]
	Hidrojateamento à ultra alta pressão	16 – 18	93,5%	Allen (ALLEN, 1997)[3]

1. Sais extraídos por água fervente e analisados por eletrodo de íons seletivo.
2. Sais extraídos pelo método de *Bresle* e analisados por condutividade.
3. Método não incluído no artigo.

Dentre os abrasivos existentes na indústria, o óxido de alumínio foi o selecionado para a realização da limpeza de uma parte dos corpos de prova deste estudo no processo do jateamento abrasivo seco. Este óxido é o elemento principal dos abrasivos conhecidos comercialmente como óxido de alumínio puro, bauxita sinterizada e bauxita (alumina)

desmagnetizada, sendo a composição diferenciada pelo teor de alguns elementos, em especial o ferro (NASCIMENTO, 2012). Apesar de terem como elemento principal o óxido de alumínio, a bauxita sinterizada e a alumina possuem composição e processos de obtenção diferentes. A Tabela 5 mostra a composição típica dos abrasivos que possuem como componente principal o óxido de alumínio, utilizados por Nascimento (2012).

Tabela 5: Composição química dos abrasivos bauxita e alumina utilizados no estudo de Nascimento (2012) (adaptado de NASCIMENTO, 2012).

Abrasivo	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**SiO_2**	**TiO_2**	**CaO**	**K_2O**
	(%) em massa					
Bauxita sinterizada	76,30	14,10	6,20	1,65	0,35	0,49
Alumina desmagnetizada	>89,00	<3,50	<3,50	<3,50	-	-

Dentre os abrasivos avaliados por Nascimento (2012), a alumina foi a que gerou o menor perfil de rugosidade e o maior consumo de abrasivo por área jateada devido à sua maior fragmentação pelo impacto com o substrato.

A escória de cobre foi outro abrasivo empregado neste estudo para limpeza dos corpos de prova durante o jateamento abrasivo úmido. É utilizada no processo de jateamento de superfícies metálicas por proporcionar boa rugosidade ao substrato. Este abrasivo é gerado nos processos de fusão e refino de minério concentrado de cobre, sendo um material que não absorve água, com alta dureza e boa produtividade.

2.3 PINTURA

A pintura, como técnica de proteção anticorrosiva, tem como principal finalidade proteger o metal subjacente do meio corrosivo. Esta técnica possui propriedades importantes, tais como facilidade de aplicação e de manutenção, boa relação custo-benefício, além de características como: sinalização, controle da incrustação de organismos marinhos em cascos de embarcação, diminuição da rugosidade superficial, finalidade estética, dentre outras (GENTIL, 2012).

Tintas anticorrosivas são expostas a diversos ambientes, que vão desde uma constante imersão em água e no solo, até exposição à poluição atmosférica em áreas industriais e à radiação ultravioleta. Os requisitos específicos dos esquemas de pintura são altamente dependentes do meio e dos fatores externos durante o serviço e o tempo de exposição.

O esquema de pintura é um procedimento dentro do qual se especificam todos os detalhes técnicos envolvidos na aplicação da pintura, como a preparação da superfície, os tipos de tinta empregados, os intervalos entre demãos, os critérios para a execução de retoques de pintura, etc. Um típico sistema anticorrosivo para o ambiente marinho usualmente consiste em uma tinta de fundo (*primer*), uma ou várias tintas intermediárias e uma tinta de acabamento.

Os *primers* ficam em contato direto com o substrato e podem conter na sua composição pigmentos anticorrosivos, que precisam estar em contato direto com a superfície metálica para exercer o mecanismo de proteção química ou eletroquímica. Eles também são responsáveis pela aderência do esquema de pintura aos substratos. Em geral, são foscos ou semifoscos (possuem maior concentração volumétrica de pigmento, CVP, do que as tintas de acabamento). Tal fato torna-os mais rugosos, contribuindo para uma melhor aderência da tinta subsequente (GENTIL, 2012).

As tintas intermediárias são geralmente empregadas para aumentar a espessura do esquema de pintura com um menor número de demãos, melhorando assim a sua característica de proteção por barreira (GENTIL, 2012) e impedindo o transporte de espécies agressivas para a superfície metálica. Ela também deve assegurar uma boa adesão entre o *primer* e a tinta de acabamento. Esta última, por sua vez, deve apresentar resistência às mudanças do intemperismo (sol, chuva, frio, calor, etc.), aos impactos de objetos, à radiação ultravioleta e apresentar elevada impermeabilidade.

2.3.1 **Constituintes das tintas**

Os constituintes primordiais de uma tinta líquida são veículo fixo ou não volátil, pigmentos, solventes (veículo volátil) e aditivos (GENTIL, 2012). A depender da aplicação a que se destina, pode-se retirar um destes itens da formulação do produto: as tintas em pó não possuem solventes e os vernizes não têm pigmentos, por exemplo.

O veículo fixo é o componente ligante ou aglomerante das partículas de pigmento, responsável pela continuidade e formação da película de tinta, assim como por promover a adesão ao substrato (WELDON, 2009), sendo o constituinte que mais caracteriza a tinta quanto às suas características e propriedades. Este componente pode ser constituído por um ou mais tipos de resina, que em sua maioria são de natureza orgânica. Como exemplo de veículos, podem ser citados: óleos vegetais (linhaça, soja, mamona desidratada, etc.); resinas alquídicas e fenólicas; resinas acrílicas e vinílicas; resinas epoxídicas, poliuretânicas e

silicone; e inorgânicos (silicato de sódio e silicato de etila, que se tornam inorgânicos após a cura).

Os solventes são normalmente a parte volátil da tinta, substâncias puras capazes de solubilizar as resinas e diminuir a viscosidade, facilitando a aplicabilidade das tintas. Os mais utilizados na indústria são: hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ésteres, alcoóis, cetonas e glicóis. Diferem dos diluentes, que são compostos formulados com diferentes solventes e usados para ajuste de viscosidade na aplicação da tinta, em função do equipamento de aplicação (GENTIL, 2012).

Os aditivos são compostos empregados em pequenas concentrações nas formulações das tintas com objetivo de conferir propriedades específicas. São os secantes, antissedimentantes, antinata, plastificantes, nivelantes, antiespumantes, antifungos, agentes tixotrópicos, etc.

Os pigmentos são partículas sólidas, finamente divididas, insolúveis no veículo fixo adicionados à tinta para conferir proteção anticorrosiva, cor, opacidade, impermeabilidade, melhoria das características físicas da película, entre outros objetivos (GENTIL, 2012). Podem ser classificados em quatro grupos (GENTIL, 2012):

– **Anticorrosivos**: proporcionam proteção anticorrosiva por mecanismos químicos ou eletroquímicos (GENTIL, 2012). Exemplos: zarcão (Pb_3O_4), cromato de zinco, fosfato de zinco e pó de zinco;

– **Opacificantes coloridos**: responsáveis pelo poder de cobertura e pela cor da tinta, a exemplo do dióxido de titânio e do óxido de ferro;

– **Cargas ou extensores**: conferem características diversas, a saber: melhorar propriedades mecânicas da tinta, como a abrasão pelo uso de quartzo ou óxido de alumínio (α-Al_2O_3), aumentar o teor de sólidos, fosquear a tinta, etc.; e

– **Funcionais**: usados para proporcionar efeitos especiais à película, como o óxido de cobre (I) (Cu_2O) usado em tintas anti-incrustantes, pigmentos fosforescentes, fluorescentes, etc.

Nos últimos anos tem ocorrido uma grande evolução na área de revestimentos, com muitos desenvolvimentos tecnológicos relacionados a novos tipos de resinas e emprego de outras matérias-primas na fabricação de tintas. Além disso, restrições impostas por leis ambientais têm levado os fabricantes a desenvolver novas formulações de tintas com teores mais baixos de compostos orgânicos voláteis: existem tintas líquidas epoxídicas isentas de solventes orgânicos, aplicáveis pelos métodos convencionais. Também foram desenvolvidas

tintas tolerantes a superfícies úmidas, fundamental em atividades de manutenção onde se emprega o hidrojateamento ou jateamento abrasivo úmido.

2.3.2 **Propriedades de uma película de tinta**

De uma forma geral, as tintas funcionam porque aderem bem ao substrato, têm uma boa força coesiva, podem resistir ao intemperismo e à ação química, e impedem a permeabilidade de espécies corrosivas ou prejudiciais (WELDON, 2009).

Para ser considerado um material com boas propriedades anticorrosivas, a tinta deve preencher alguns requisitos básicos. A coesão e a adesão são essenciais. A primeira refere-se à interação entre os diversos constituintes do revestimento, de forma a apresentar uma película contínua e isenta de falhas (poros, bolhas, crateras, etc.) (NUNES e LOBO, 2007). A segunda consiste na perfeita e permanente aderência à superfície a ser protegida (NUNES e LOBO, 2007) e é conhecida por ser fortemente dependente da compatibilidade entre o revestimento e o substrato, assim como da preparação da superfície (ARAUJO *et al.*, 2001). A caracterização da corrosão sob o filme de tinta e a perda de adesão é particularmente importante para avaliar e classificar um novo revestimento.

A natureza da adesão está atrelada a três componentes: ligações químicas primárias, ligações secundárias e ligação mecânica (WELDON, 2009). As ligações químicas primárias que contribuem para a adesão podem ser iônicas ou covalentes, as quais são conhecidas por terem energias de ligação fortes. São encontradas em promotores de aderência (*wash primer*) baseados em vinil butiral e ácido fosfórico, e em revestimentos a base de siloxirano (WELDON, 2009). Ambos podem formar ligações químicas primárias com sítios ativos na superfície metálica. Contudo, na maioria dos casos o maior componente da adesão é a ligação secundária ou polar.

A ligação química secundária depende de interações polares, como as existentes nas ligações de hidrogênio e nas forças de van der Waals. Tais forças dependem de uma distribuição desigual de carga elétrica dentro da molécula, de modo a produzir os dipolos (a parte da molécula com uma carga parcial positiva será atraída pela local da molécula vizinha que tem uma carga parcial negativa). Tintas que apresentam grupos funcionais constituídos de átomos com substancial diferença de eletronegatividade, como os grupos hidroxila (OH) e amina (NH), têm uma grande tendência de formar ligações polares com o substrato (WELDON, 2009).

As interações mecânicas são o terceiro fator que contribui para a adesão. Geralmente, se reconhece que a tinta irá aderir melhor em uma superfície rugosa do que em uma lisa. Alguns pesquisadores atribuem tal fato à produção de mais sítios quimicamente ativos em decorrência do processo que cria rugosidade. Outros afirmam que a tinta adere bem devido a um simples engate mecânico à medida que flui nos picos e vales da superfície rugosa (WELDON, 2009). De uma forma geral, a preparação de superfície aumenta a área superficial por incremento da rugosidade superficial. Com isso, é possível aumentar a quantidade de área superficial exposta por unidade de área real, incrementando desta forma a aderência superficial efetiva. Assim, ao remover a contaminação e aumentar a área superficial, muitos locais reativos adicionais na superfície metálica são expostos, fornecendo uma oportunidade para aumentar a ocorrência de ligações químicas ou de valência secundária (WELDON, 2009).

Vários fatores contribuem para uma boa adesão do filme de tinta. Podem-se citar (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993):

– A limpeza do substrato, que deve estar livre de graxa, óxidos, poeira, tinta antiga não aderente, etc., conforme já descrito. Quanto mais próxima à superfície do filme de tinta estiver da superfície metálica, mais valências secundárias dos constituintes polares são geradas;

– O tratamento mecânico do metal para a remoção dos produtos de corrosão e para a criação de uma adesão mecânica, assim como o tratamento químico para promover a adesão química. Quanto melhor a adesão da tinta no metal, menos dano surgirá na película e menos corrosão prematura aparecerá. Entretanto, a rugosidade (especialmente a obtida no jateamento abrasivo) da superfície metálica deve ser controlada, pois uma superfície com alta rugosidade, que recebe uma demão muito fina de tinta, apresentará manchas de ferrugem pontuais na tinta por possuir picos desprotegidos;

– A seleção de uma tinta que tenha boas propriedades de umectação (molhabilidade), que seja elástica o suficiente para se expandir e contrair com a base do metal durante um período razoavelmente longo e que tenha uma afinidade com o metal a ser pintado.

A umectação é outra propriedade importante para uma película de tinta, que corresponde ao processo no qual um líquido se espalha sobre um substrato e entra em contato íntimo com ele. Se uma tinta não molha a superfície metálica, o contato interfacial entre a película e o metal é baixo. Por outro lado, se tinta molha o substrato, há um alto contato interfacial, conforme ilustrado na Figura 5. Essa propriedade está diretamente ligada à tensão superficial ou à energia de superfície. Por definição, a energia de superfície é o trabalho (energia) necessário para se criar uma unidade de área (WELDON, 2009), sendo a unidade de

medida em Joule por metro quadrado ($J.m^{-2}$), que é equivalente à unidade Newton por metro ($N.m^{-1}$) usada para tensão superficial. Portanto, energia de superfície e tensão superficial são numericamente e dimensionalmente equivalentes – energia de superfície é um termo mais geral, também aplicado a sólidos.

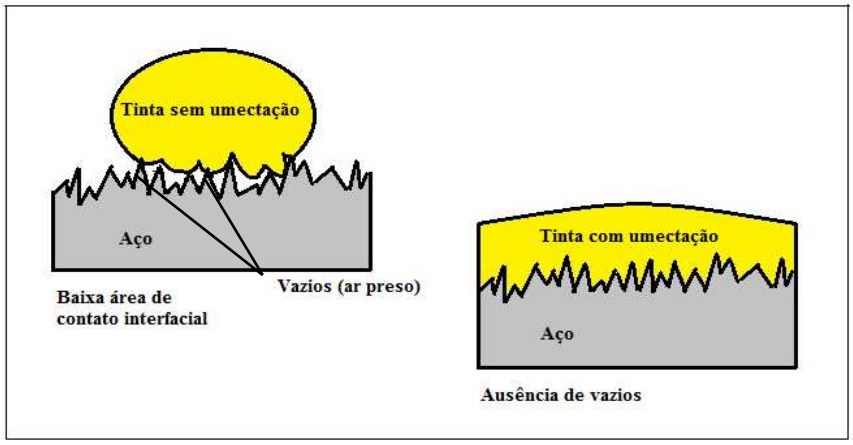


Figura 5: Área de contato interfacial e a umectação (baseado em GARDNER/SWARD, 1972).

Para uma tinta molhar o substrato e, subsequentemente, ligar-se a ele, deve ter uma tensão superficial menor que a energia de superfície do substrato. Existem vários fatores que influenciam a tensão superficial de uma tinta, como temperatura, solventes, aditivos e o tipo de resina. A energia de superfície do substrato é ditada em grande parte pela sua composição química (aço, alumínio, etc.) e pelo seu grau de limpeza (WELDON, 2009).

As diferenças na tensão superficial provocam movimentação da tinta das regiões em que a tensão é menor para regiões nas quais a tensão é maior. A principal força opositora a esta movimentação é a força viscosa, que aumenta com a viscosidade da própria tinta (FAZENDA, 2005). Essa viscosidade pode retardar ou até impedir o fluxo superficial, assim como prejudicar o nivelamento, gerando outros problemas de aparência (como estrias de rolo, marcas de pincel ou do *spray* da pistola de tinta).

Os solventes podem ser empregados para diminuir a tensão superficial e para assegurar a produção de revestimentos de baixa viscosidade, que oferecem baixa resistência à umectação e ao fluxo (WELDON, 2009). Como a maioria das superfícies metálicas possuem altos valores de tensão superficial (para o zinco o valor está em torno de 770 $dyn.cm^{-1}$), mesmo as resinas epóxi com tensões superficiais relativamente altas, quando dissolvidas em solventes oxigenados de alta tensão superficial, podem umectar a superfície metálica, a menos que sejam opostas por fortes forças viscosas (WELDON, 2009). A título de ilustração, a Tabela 6 mostra os valores de tensão superficial para alguns solventes e resinas.

Tabela 6: Tensões superficiais de alguns solventes e resinas (adaptado de WELDON, 2009).

Produto	Tensão superficial (dyn.cm^{-1})
Solventes	
Água	72,7
Etilenoglicol	48,4
Propilenoglicol	36,0
Tolueno	28,4
n-Butanol	24,6
4-metil-2-pentanona (metilisobutilcetona)	23,6
Resinas ou Polímeros	
Poli(vinil butiral)	53,6
Poliestireno	42,6
Poli(vinil cloreto)	41,9
Epon 828® (resina epóxi com marca registrada da Shell Chemical Company)	46,0
Poli(vinil acetato)	36,5

2.3.3 **Mecanismos de proteção de películas de tinta**

A corrosão do aço-carbono em meio aquoso ocorre através de uma reação de oxidação com a conversão do ferro para a forma hidratada do seu óxido, comumente denominada de ferrugem. Em termos químicos, oxidação é a liberação de elétrons ou um aumento no estado de oxidação, enquanto a redução é o ganho de elétrons ou a redução no estado de oxidação (POURBAIX, 1973). A força motriz da reação será a tendência do ferro de se combinar com o oxigênio (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993).

A oxidação do ferro pode ser escrita pela seguinte equação (WELDON, 2009):

$$2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2 \qquad (1)$$

Na presença de oxigênio, o hidróxido de ferro (II) ou hidróxido ferroso se converte em hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$). Quando o suprimento de oxigênio é restrito, o produto de corrosão pode conter íons ferrosos. Uma vez formado, o hidróxido férrico frequentemente reage formando óxidos hidratados e não hidratados. As várias combinações destes produtos de oxidação são responsáveis pela variedade de cores observada no produto formado, que podem ir de preta até amarela ou vermelho-alaranjada (WELDON, 2009).

A reação global (1) pode ser separada em duas semi-reações, uma produzindo elétrons (reação anódica) e a outra os consumindo (reação catódica), conforme demonstrado nos parágrafos seguintes (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993).

$$2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^{-} \qquad \text{(reação anódica ou de oxidação)} \qquad (2)$$

A reação catódica pode variar a depender do ambiente a que está submetida. Em soluções neutras ou básicas, pode ser representada por (WELDON, 2009):

$$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad \text{(reação catódica ou de redução)} \qquad (3)$$

Na ausência de oxigênio, ou em soluções ácidas, a seguinte reação catódica ocorre (WELDON, 2009):

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (4)$$

Já em soluções ácidas, quando o oxigênio está presente, a reação catódica é representada por (WELDON, 2009):

$$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad (5)$$

Para a corrosão ocorrer, é necessário existir certas condições. A célula de corrosão consiste em um anodo, um catodo, o eletrólito para a transferência ou o movimento de íons e a ligação metálica entre o anodo e o catodo. Na corrosão do aço-carbono em meio aquoso, ferro é o anodo, a água com pequenas quantidades de sais dissolvidos do ambiente é o eletrólito e o oxigênio dissolvido é frequentemente o aceptor de elétrons (WELDON, 2009).

A superfície do aço não é homogênea, havendo variações microscópicas na natureza cristalina das áreas vizinhas, assim como variações sutis no tipo e/ou na quantidade de contaminantes e de camadas de óxidos (WELDON, 2009). Consequentemente, são formados vários pequenos anodos e catodos na superfície do aço, gerando o que se denomina regiões anódicas (onde ocorre o processo corrosivo) e catódicas (onde ocorrem as reações de redução de espécies presentes no meio).

Dentre os possíveis produtos gerados nas reações de corrosão do aço, tem-se o hidróxido de ferro (II). Este produto tem uma solubilidade de 9% em água pura e a medida que o processo corrosivo se desenvolve, torna-se sensivelmente menos solúvel na água. Assim, na presença de água e oxigênio somente este produto de corrosão pode ser formado em contato próximo com o metal e, consequentemente, a corrosão será suprimida (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). Contudo, na presença de eletrólito, como a solução de cloreto de sódio, as reações anódicas e catódicas são alteradas: cloreto de ferro é formado no anodo e hidróxido de sódio no catodo. Tais compostos são bastante solúveis em água e não são facilmente oxidáveis, de forma que se difundem para longe dos sítios de formação e reagem a certa distância da superfície metálica, formando hidróxido de ferro (II), ou um sal básico, que então se combina com oxigênio para gerar o óxido de ferro hidratado ($Fe_2O_3.H_2O$), ocorrendo a regeneração do cloreto de sódio, conforme demonstrado a seguir. Consequentemente, o $Fe_2O_3.H_2O$ é formado a uma distância do metal e a corrosão não cessa,

diferentemente do que ocorre quando o eletrólito é a água pura (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993).

$$\begin{aligned} FeCl_2 + 2NaOH &\rightarrow Fe(OH)_2 + 2NaCl \\ 4Fe(OH)_2 + O_2 &\rightarrow 2Fe_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2O \end{aligned} \quad (6)$$

Quando o ferro corrói, a conversão é acompanhada por um fluxo de elétrons da região anódica para a catódica do metal e pelo movimento de íons na solução, de tal forma que o fluxo de corrente é equivalente à taxa de corrosão do material (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993).

Com o intuito de inibir a corrosão, é necessário parar o fluxo de corrente, seja suprimindo a reação anódica ou catódica ou mesmo inserindo uma alta resistência no caminho eletrolítico da corrente de corrosão (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). As películas de tinta podem proteger o aço por um destes três métodos de supressão, denominados inibição anódica (passivação), proteção catódica e proteção por barreira, conforme representado na Figura 6.

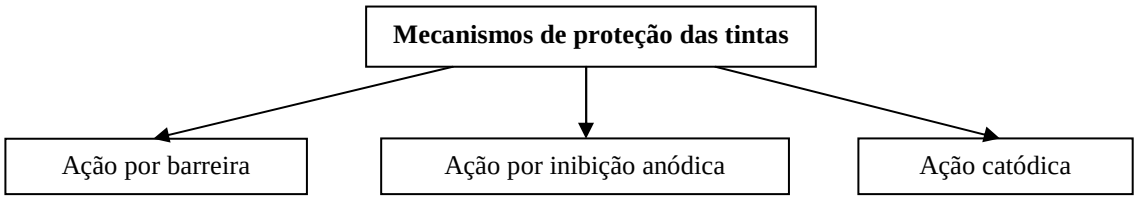


Figura 6: Representação esquemática dos mecanismos de proteção das tintas anticorrosivas (produção do próprio autor).

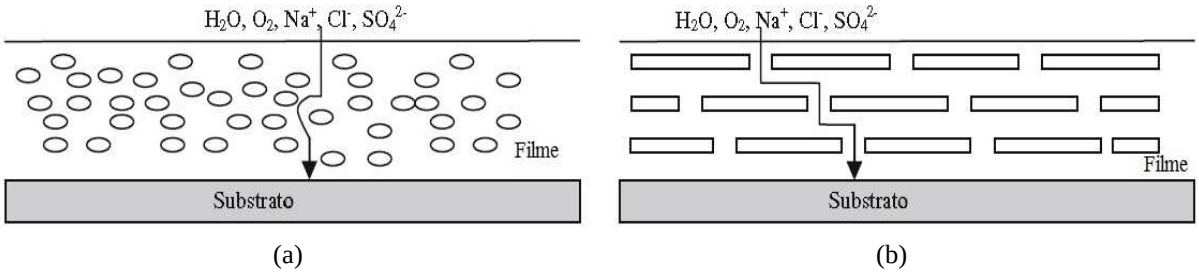
2.3.3.1 Proteção por barreira

Este mecanismo está presente em praticamente todas as películas de tinta compostas de uma mistura de resinas relativamente impermeáveis. O uso de uma película entre o substrato e o meio corrosivo introduz neste sistema uma altíssima resistência, que reduz a corrente de corrosão a níveis desprezíveis. Desta forma, o grau de proteção oferecido por um sistema de tintas que age por barreira é altamente dependente da sua espessura e do tipo de resina empregada.

Sendo o filme de tinta impermeável a íons, a reação catódica (3) passa a ocorrer somente em regiões onde há falha na película de tinta ou porosidades. Películas de polímeros orgânicos não contêm elétrons descentralizados, exceto nos casos especiais de pigmentação com compostos metálicos (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). Portanto, os filmes de

tinta devem ser impermeáveis à água, ao oxigênio e aos íons agressivos ao substrato metálico, de forma a evitar que qualquer um deles atinja o metal.

Apesar disso, sabe-se que todas as barreiras promovidas pelas tintas eventualmente são rompidas, seja pela permeação natural (películas são parcialmente permeáveis) ou através de defeitos como a presença de poros ou danos mecânicos (WELDON, 2009). Alguns revestimentos possuem apenas pigmentos esféricos que não dificultam a permeação da água através da película de tinta (Figura 7a). Entretanto, há pigmentos que podem ser adicionados à tinta para melhorar as suas propriedades por barreira, a exemplo do alumínio lamelar e do óxido de ferro micáceo (Figura 7b). Estes pigmentos formam uma estrutura lamelar que aumentam o comprimento dos caminhos de difusão para a água e do oxigênio, diminuindo assim a permeabilidade e dificultando o acesso destes compostos ao substrato, conforme demonstrado na Figura 7.



(a) (b)

Figura 7: Desenho esquemático do efeito de barreira dos pigmentos nos revestimentos (adaptado de SØRENSEN et al., 2009).

2.3.3.2 Proteção por pigmentos inibidores (passivação anódica)

Existem duas formas de suprimir a reação anódica (2) (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993):

– Manter o potencial de eletrodo do aço suficientemente negativo, em região de imunidade termodinâmica (proteção catódica); ou

– Cobrir a superfície do aço com um filme aderente e protetor que confira passivação anódica.

No mecanismo de passivação anódica, as tintas de fundo possuem certos pigmentos que reagem com o substrato metálico produzindo filmes extremamente finos que passivam a superfície do metal, impedindo a sua corrosão (GENTIL, 2012) (WELDON, 2009). Quando a película de tinta é permeada pelo eletrólito, os componentes dos pigmentos são parcialmente dissolvidos e carregados para a superfície metálica, onde os íons dissolvidos reagem com o

substrato e formam um produto de reação que passiva a superfície do metal. As tintas que atuam por este mecanismo são aplicadas como *primer* porque são eficazes apenas se os pigmentos dissolvidos no eletrólito puderem reagir com o metal. No entanto, se a solubilidade dos pigmentos inibidores for muito alta, podem surgir bolhas no revestimento (SØRENSEN *et al.*, 2009).

A passivação aqui citada refere-se à baixa taxa de produção do íon metálico. Além da formação de uma barreira física com um filme impermeável para os íons de ferro, segundo o mecanismo apresentado anteriormente, ela pode ser obtida pela formação de uma "barreira eletroquímica" através da redução da diferença de potencial entre os catodos e anodos adjacentes na superfície metálica (WELDON, 2009).

No caso da formação de uma barreira física, para evitar a corrosão o filme inibidor gerado deve ser reforçado com um material similar aos produtos de corrosão ou com um composto férrico, e existem duas formas de se alcançar tal objetivo (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993):

– Quando o pigmento é suficientemente básico para formar sabões quando misturados com óleos vegetais. Na presença de água e oxigênio que podem penetrar pela película de tinta, estes sabões podem se oxidar para formar produtos inibidores. Isto ocorre na passivação conferida pelo zarcão, por exemplo; ou

– Quando o pigmento por si só é um inibidor de solubilidade limitada, como é o caso dos cromatos.

Uma tinta inibidora ideal deve formar uma barreira contra a água e íons agressivos ao metal e, simultaneamente, liberar uma quantidade suficiente de inibidor, sob demanda. O equilíbrio entre as propriedades de barreira e a eficácia do inibidor deve ser alcançado (SØRENSEN *et al.*, 2009). A eficiência do inibidor é muito dependente das propriedades de barreira da película. Se a permeabilidade da tinta é baixa, irá predominar o efeito dos pigmentos de barreira. Porém, o efeito dos pigmentos inibidores será mais aparente em tintas com certo grau de permeabilidade, pois a solubilidade dos pigmentos e a transferência de massa dentro da película são importantes neste caso.

O poder inibidor de um pigmento anticorrosivo depende de vários parâmetros, como solubilidade, pH, propriedades do substrato e composição da solução (eletrólito) (BASTOS, FERREIRA e SIMÕES, 2005). Existe uma variedade de pigmentos inibidores empregados em *primers*. Os mais comuns são cromatos de zinco, pigmentos de chumbo (zarcão (Pb_3O_4), cromato de chumbo), fosfatos de zinco, borossilicato de cálcio, metaborato de bário e vários pigmentos molibdatos. Cromatos e pigmentos contendo chumbo são raramente usados

atualmente devido à toxicidade destes compostos (WELDON, 2009), sendo, em diversos casos, substituídos pelo fosfato de zinco e seus compostos relacionados por serem considerados mais ambientalmente amigáveis.

O fosfato de zinco ($Zn_3(PO_4)_2.2H_2O$) é um dos pigmentos classificados como básicos (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). É um anticorrosivo com reatividade muito baixa, sendo compatível com resinas básicas e ácidas. Na literatura, algumas discussões são geradas sobre o fato deste pigmento realmente atuar como inibidor, uma vez que a sua solubilidade na água é de apenas 0,0008 g/l (WELDON, 2009). Para um pigmento ser inibidor, ele deve ser ligeiramente solúvel na água, com o intuito de reagir com o substrato e formar um filme passivador e protetor. Além disso, um pigmento usado em uma tinta como inibidor deve ser lixiviado para a solução. Como este processo é lento, a inibição pode ser detectada apenas depois que se consegue uma concentração suficiente de inibidor próximo do metal (BASTOS, FERREIRA e SIMÕES, 2005).

O mecanismo de proteção pelo fosfato de zinco não está claramente definido. Várias formas de atuação do fosfato de zinco têm sido propostas, incluindo a formação de sabões de zinco e a melhora nas propriedades de barreira da resina (BASTOS, FERREIRA e SIMÕES, 2005). Alguns autores dizem que o fosfato de zinco atua pela polarização das áreas anódicas e catódicas (FAZENDA, 2005). Outros afirmam que os fosfatos terciários precipitam com ferro e com zinco formando uma camada protetora que dificulta o acesso do oxigênio ou a oxidação do substrato (BASTOS, FERREIRA e SIMÕES, 2005). Assim, a proteção do fosfato de zinco parece ser uma combinação da supressão das células de corrosão com um efeito barreira (FAZENDA, 2005).

Os vários resultados reportados sobre a ação inibidora do fosfato de zinco têm levado à conclusão de que, em ambientes marinho e rural, onde o pH da água da chuva é acima de 5, este se comporta como um pigmento inerte devido ao seu limite de solubilidade. Contudo, em áreas industriais e urbanas, onde o pH da água da chuva pode ser igual ou menor que 4, ocorre a sua conversão a monohidrogenofosfato, que é mais solúvel (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). Este último, na presença do oxigênio, reage com a superfície do aço para formar uma mistura de zinco tribásico e fosfatos férricos, que é insolúvel e protege o aço de um ataque posterior (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993).

O hidroxifosfito de zinco é consideravelmente mais solúvel (0,04 g/l) que fosfato de zinco e é usado em tintas de fundo com solvente e a base d’água (WELDON, 2009). Este pigmento reduz a corrosão do aço pela formação de um filme passivador de fosfatos e

fosfitos, assim como neutraliza várias espécies corrosivas ácidas como consequência da sua natureza básica (WELDON, 2009).

2.3.3.3 **Proteção por pigmentos metálicos anódicos (proteção catódica)**

Conforme descrito no item anterior, outra forma de eliminar a reação anódica (2) é manter o potencial de eletrodo do aço suficientemente negativo, ou seja, por meio da proteção catódica. Para tal, é necessário que o aço receba continuamente um suprimento de elétrons. Uma vez que o filme polimérico de tinta não contém elétrons livres, eles acabam sendo obtidos dos pigmentos metálicos, que são os únicos que possuem elétrons livres. Estes pigmentos só conseguem proteger o metal catodicamente se os seguintes requisitos forem preenchidos (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993):

– O pigmento metálico deve ser um metal menos nobre que o ferro, ou este último acabará fornecendo elétrons para o pigmento, que será protegido em detrimento do ferro; e

– As partículas do pigmento devem estar em contato metálico umas com as outras e com o metal, para possibilitar o movimento dos elétrons.

As tintas que apresentam este mecanismo possuem teor de 75 a 95% em peso de pigmento metálico na película seca, destacando-se entre elas as tintas ricas em zinco. Teoricamente, tintas ricas em magnésio e alumínio poderiam apresentar o mesmo mecanismo. Entretanto, na prática, apenas as ricas em zinco têm se mostrado adequadas quando dispersas em resinas, geralmente epóxi ou em silicatos orgânicos ou inorgânicos (GENTIL, 2012).

As tintas ricas em zinco são bastante porosas e só funcionam bem na presença de um eletrólito, como no caso da água contendo traços de sal ou ácido, para completar o circuito formado pelos dois metais (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). Além da proteção por barreira, conferem também a proteção catódica. Em condições normais de exposição, os elétrons fornecidos pelo zinco para o aço são consumidos na superfície do substrato pela reação com a água e o oxigênio, gerando íons hidroxila. Consequentemente, a superfície é coberta com um depósito de hidróxidos, ou carbonatos, de zinco, que bloqueia os poros do filme e que se torna muito compacto, aderente e impermeável (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). Portanto, apesar do contato metálico entre as partículas de zinco e o aço ser essencial no estágio inicial de exposição, estas tintas fornecem uma boa proteção depois que este contato é perdido (SØRENSEN *et al.*, 2009).

A proteção catódica com zinco é largamente empregada em revestimentos usados como tintas de fundo para a indústria naval, em áreas não sujeitas a imersão. No entanto, uma

característica peculiar desta técnica é a grande quantidade de zinco que é requerida para prolongar o tempo de vida do metal, a qual gera, algumas vezes, uma perda de aderência, uma alta porosidade e um alto teor de sólidos para a tinta (ARMELIN *et al.*, 2008).

Outra forma de manter o suprimento de elétrons ao aço, protegendo-o catodicamente, é pelo contínuo fornecimento de corrente elétrica (proteção catódica por corrente impressa). Tal tema será abordado no item 2.4.

2.3.3.4 **Tinta formulada à base de "ferrugem protetora"**

O Segundo Princípio da Termodinâmica Eletroquímica é expresso pela equação a seguir (POURBAIX, 1973).

$$(E - Eo) \times i \geq 0 \qquad (7)$$

Esta equação relaciona a direção da reação eletroquímica (definida pelo sinal de sua corrente de reação, ***i***) ao sinal da diferença entre o potencial eletroquímico que uma determinada superfície adquire ao ser exposta a um determinado eletrólito, sendo ***E*** o potencial medido e ***Eo*** o potencial de equilíbrio da reação. A ocorrência de qualquer sobrevoltagem ($E - Eo$) acarreta na circulação de uma corrente. Portanto:

Se $E > Eo$	$i \geq 0$	oxidação ou não reação	(8)
Se $E < Eo$	$i \leq 0$	redução ou não reação	(9)

A taxa de uma reação eletroquímica tem sempre, se não zero, o mesmo sinal do seu sobrepotencial $E - Eo$. Assim, o fluxo de corrente é estabelecido como a medida da quantidade e do sinal da taxa de reação eletroquímica (POURBAIX, 1973).

Quando se cobre uma superfície com revestimentos mais nobres, como é o caso de uma camada de tinta, normalmente são criadas diferenças de potencial entre o revestimento e o metal base (BARBOSA, 1993). Ao ocorrer a ruptura da película de tinta por qualquer ação mecânica, tais diferenças provocam correntes de corrosão importantes: o metal começa a oxidar e uma corrente elétrica é gerada, permitindo que o processo corrosivo se desenvolva. Consequentemente, a corrosão pode iniciar no local da falha e se propagar na sua vizinhança, ocorrendo o descolamento da película por expansão da ferrugem produzida e, assim, danos irreversíveis à proteção do metal (BARBOSA, 1993).

O princípio de funcionamento das tintas pigmentadas com "ferrugens protetoras" é baseado no Segundo Princípio da Termodinâmica Eletroquímica. Consiste em reduzir a diferença de potencial existente entre o potencial de corrosão (Ec) de uma superfície oxidada

e o valor do potencial (E) efetivamente medido em uma superfície pintada, empregando a ferrugem deste substrato como pigmento (BARBOSA, 1993). Consequentemente, se consegue reduzir ou mesmo neutralizar o fluxo de corrente no substrato gerado pela diferença de potencial, criando uma variação quase nula de potencial e parando o processo corrosivo.

Independente do mecanismo de ação de uma tinta, podem ocorrer falhas por degradação natural ou devido a falhas prematuras oriundas das etapas de especificação e aplicação do esquema de pintura (GENTIL, 2012). À exceção das tintas que atuam pelo mecanismo de proteção catódica, normalmente uma película confere ao aço, de forma artificial, valores de potenciais mais nobres (valores anódicos) que este assumiria sem revestimento, na mesma atmosfera (BARBOSA, 1993). A condição ideal seria alcançada se este revestimento fosse capaz de impor à superfície do metal um potencial eletroquímico semelhante ao potencial espontâneo que o metal adquire no meio onde está situado. Esta condição pode ser alcançada através da formulação de uma tinta que utiliza como pigmento os oxi-hidróxidos que compõem a ferrugem que se forma sobre o aço, em determinada atmosfera. Assim, se obtém um revestimento termodinamicamente mais estável, minimizando os efeitos decorrentes do surgimento de descontinuidades no filme, por meio da redução da incidência de áreas com grandes diferenças de potencial entre o filme e o substrato (BARBOSA, 1993) (SANTOS, 2005). Em outras palavras, sendo o revestimento aplicado da mesma natureza da ferrugem que se formará espontaneamente, haverá uma redução na diferença de potencial eletroquímico existente entre a ferrugem e a superfície do metal, diminuindo assim a velocidade de corrosão. A primeira camada de ferrugem que se forma (semelhante ao óxido utilizado como pigmento do revestimento) adquire um valor de potencial idêntico ao do restante da estrutura pintada. Desta forma, apesar das correntes residuais distintas, não haveria um fluxo de corrente considerável oriundo das diferenças de potencial impostas externamente por uma camada de pintura, o que permitiria diminuir o processo corrosivo (BARBOSA, 1993).

Portanto, a presença de descontinuidades, ou mesmo a permeabilidade natural da tinta, deixaria de se constituir numa situação de perda das características protetoras (BARBOSA, 1993). Ademais, ao ocorrer um dano mecânico, a corrosão iniciaria, mas posteriormente seria parada eletroquimicamente, dentro de seus limites, como se houvesse uma “cicatrização”. Assim, a ferrugem não se alastraria, mantendo a peça íntegra até que seja providenciado o reparo do local.

Outro fator relevante está relacionado com os procedimentos de limpeza de superfície. É comum existirem áreas nas estruturas marítimas que não podem ser jateadas, seja pela dificuldade de acesso ao local ou mesmo por possuírem uma geometria peculiar, permitindo

apenas o tratamento mecânico. Nestas condições, a não uniformidade da superfície a ser pintada acarreta em regiões de diferentes potenciais e com óxidos distintos, gerando assim estados de superfície bem diferentes daqueles testados em laboratório durante o desenvolvimento de um revestimento. Neste caso, as tintas formuladas com "ferrugens protetoras" possibilitariam diminuir o fluxo de corrente oriundo destas descontinuidades (BARBOSA, 1993).

Uma tinta formulada pelo sistema de "ferrugens protetoras" deve apresentar um potencial eletroquímico e uma composição de pigmento tal que, por construção, será idêntica à da ferrugem formada no local a ser pintado. Dentre os principais óxidos encontrados nas ferrugens naturais, podem ser citados (BARBOSA, 1993): α–FeOOH (goethita), β–FeOOH (akaganeita), γ–FeOOH (lepidocrocita), γ–Fe_2O_3 (maghemita) e Fe_3O_4 (magnetita).

Miranda (GENTIL, 2012) desenvolveu tintas anticorrosivas à base de resina epóxi pigmentada com Fe_2O_3 e com ferrugem produzida no próprio meio em que a tinta seria usada. Juntamente com outros inventores, detém uma patente sobre a composição de uma tinta "ferrugem protetora", podendo esta conter ou não um material promotor de condutividade elétrica – polímero intrinsecamente condutor, neste caso a Polianilina (PAni) em sua forma condutora ou não condutora, a depender da finalidade do revestimento (MIRANDA *et al.*, 2008). Tais revestimentos podem ser aplicados em superfícies não jateadas e sobre os mesmos pode ser aplicada uma tinta de acabamento.

A PAni é um polímero com estabilidade química e propriedades elétricas excelentes, além de ser atóxico e usado em alguns estudos como revestimento anticorrosivo (ARMELIN *et al.*, 2008). O seu papel advém da sua habilidade de interceptar elétrons na superfície metálica e transportá-los (ARMELIN *et al.*, 2008). Este polímero existe em diferentes estados de oxidação, cada um com sua estrutura química e aplicação. São denominados leucoesmeraldina, pernigranilina e esmeraldina. Além dos estados de oxidação, as polianilinas podem apresentar-se sob a forma protonada e desprotonada. A Pani mais estudada é na forma condutora (sal de esmeraldina), ou seja, parcialmente oxidada e protonada (AMADO, 2006).

Na formulação proposta por Miranda et al. (2008), a PAni tem como objetivo propiciar à resina uma propriedade de condutividade elétrica, permitindo a existência de um caminho elétrico entre a matriz de dispersão dos pigmentos e o aço, e mantendo toda a superfície metálica com um potencial idêntico ao da ferrugem espontaneamente formada sobre ela. Desta forma, os potenciais de eletrodo das superfícies recobertas com tintas à base de "ferrugem protetora" contendo PAni convergem mais rapidamente para os valores de potencial do aço oxidado quando exposto à sua atmosfera de trabalho, seja ela marinha,

industrial ou rural (MIRANDA *et al.*, 2008). No caso do ambiente marítimo, os valores de potencial do aço oxidado normalmente observados estão dentro da faixa de –300 a –100 mV_{ecs} (MIRANDA *et al.*, 2008). A PAni utilizada junto à "ferrugem protetora", quando se deseja a sua forma condutora, é o sal de esmeraldina. Porém, quando há necessidade de utilizar a sua forma não condutora, emprega-se a base de esmeraldina (forma não oxidada da PAni). O sal de esmeraldina constitui-se na forma protonada da PAni, com o qual se alcança o mais alto valor de condutividade elétrica (MIRANDA *et al.*, 2008). Na formulação em lide, a protonação da polianilina é obtida por via química com o emprego de ácidos e o agente protonante preferencial é o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA).

Barbosa (1993) fez um estudo sobre sistemas de pintura formulados à base de ferrugens protetoras em meios cloretados. Foram feitas formulações de tintas empregando como pigmentos a magnetita mineral, a hematita e a ferrugem produzida em laboratório com base nas informações de identificação da ferrugem formada no local a ser pintado (*in situ*). Uma parte destes pigmentos foi veiculada com resina epóxi, a dois componentes, e a outra parte foi veiculada com resina alquídica. Não foi utilizado um material promotor de condutividade elétrica nas tintas formuladas neste estudo, do qual as seguintes conclusões principais podem ser destacadas (BARBOSA, 1993):

– O desempenho de uma tinta pigmentada com ferrugem formada no meio corrosivo, quer seja pigmentada com magnetita ou com óxido de ferro de outra natureza, será determinado pela capacidade resistiva da película de tinta, desde que não haja falhas na camada;

– Para superfícies em que há falhas, o pigmento torna-se fator predominante neste desempenho. Os melhores resultados foram aqueles em que se pigmentou a tinta com a própria ferrugem produzida em laboratório ou com o seu óxido predominante, a magnetita;

– Em todos os casos estudados, observou-se a formação de Fe_3O_4 nas regiões riscadas ou nas regiões onde o eletrólito teve acesso; e

– As medidas dos potenciais demonstraram que, nas amostras sem riscos, independentemente da natureza da resina, os potenciais se mantêm em valores da ordem de 0 mV_{ecs} (potencial no qual a tinta não sofre nenhum tipo de deterioração), ao passo que nas amostras riscadas, estes potenciais convergem para valores na faixa de – 250 a – 350 mV_{ecs}, característicos da magnetita.

Escobar et al. (2003) avaliaram o emprego de magnetita pura, de cobre e de cromo dopados com magnetita, como pigmentos anticorrosivos em resina epóxi, comparando-os com uma tinta comercial contendo hematita (α-Fe_2O_3). Foram efetuados ensaios eletroquímicos de

impedância, medidas de permeabilidade do filme livre e monitoramento do potencial com o tempo, em solução de NaCl 10^{-2} M, pH 6,5 e temperatura ambiente. As tintas pigmentadas com magnetita tiveram menor formação de bolhas e quase nenhuma corrosão no substrato, quando comparadas à tinta comercial com hematita. Além disso, foi concluído que a magnetita aparentemente exerce uma ação de estabilização das propriedades elétricas do filme de tinta (ESCOBAR *et al.*, 2003).

A comparação do desempenho da tinta pigmentada com "ferrugem protetora" e contendo PAni, patenteada por Miranda et al. (2008), com o esquema de *primers* atualmente empregado na pintura das áreas submersas dos navios da MB, que é composto por uma demão de tinta epóxi tolerante à umidade residual pigmentada com fosfato de zinco e de uma demão de tinta epóxi fosfato de zinco, quando submetidas a diferentes preparações de superfície e sob proteção catódica, é o tema central da presente pesquisa.

2.3.4 **Resinas epoxídicas ou epóxi**

As resinas epóxi ou epoxídicas representam uma classe muito importante de materiais orgânicos, devido às suas excelentes propriedades mecânicas (resistência à abrasão e ao impacto), térmicas, dielétricas e anticorrosivas (POUR-ALI, DEHGHANIAN e KOSARI, 2014). Além disso, possuem uma excelente adesão em metais e alta resistência química. Geralmente, as tintas epóxi aumentam a resistência à corrosão dos substratos metálicos e agem com uma barreira física para prevenir o acesso das espécies agressivas ao aço (SØRENSEN *et al.*, 2009).

Estas resinas são polímeros caracterizados pela presença do grupo glicidila em sua molécula, além de outros grupos funcionais (FAZENDA, 2005). Tais polímeros são obtidos por condensação e podem ser preparados com estrutura e pesos moleculares predeterminados, obtendo-se resinas sólidas (pesos moleculares acima de 900) e líquidas (pesos moleculares da ordem de 380) (GENTIL, 2012). A Figura 8 ilustra este grupo, que também é denominado grupamento epoxídico.

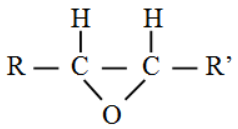


Figura 8: Grupo glicidila (adaptado de GENTIL, 2012).

Durante o processo de cura, as resinas epoxídicas resultam em uma estrutura tridimensional através da reação do grupo glicidila com um agente reticulante adequado (FAZENDA, 2005). Uma das resinas de maior interesse para a fabricação de tintas anticorrosivas são aquelas obtidas a partir da reação química de condensação da epicloridrina (1-cloro-2,3-epóxi-propano), agente portador do grupo glicidila, com espécies químicas que contém hidrogênios ativos, a exemplo do bisfenol A (2,2–*bis*(4'–hidroxifenil) propano), na presença de condições alcalinas (GENTIL, 2012) (FAZENDA, 2005). Esta reação está ilustrada na Figura 9.

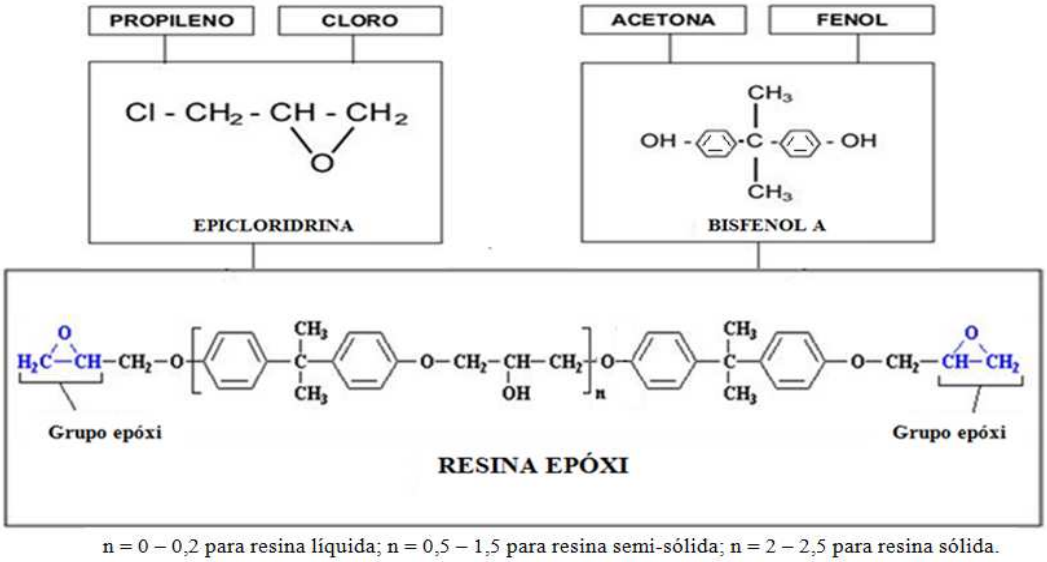


Figura 9: Esquema de obtenção das resinas epoxídicas, partindo de bisfenol A e da epicloridrina (adaptado de FAZENDA, 2005).

Os revestimentos à base de resina epóxi podem ter a sua polimerização induzida pelo calor (formação do polímero em sistemas de estufa) ou pela sua reação com um agente endurecedor ou agente de cura (sistemas de dois componentes), que também é uma resina. No caso do emprego de um agente de cura, a reação pode ocorrer à temperatura ambiente e os endurecedores mais empregados são as poliaminas e as poliamidas (GENTIL, 2012).

As tintas curadas com aminas ou poliaminas são, em geral, produtos que apresentam melhor resistência a substâncias químicas (álcalis, ácidos, solventes) do que aquelas curadas com poliamidas (GENTIL, 2012). Por outro lado, as tintas epoxídicas curadas com poliamidas apresentam melhor resistência à água e a ambientes úmidos do que aquelas curadas com poliaminas (GENTIL, 2012). A reação entre uma poliamida e uma resina epóxi é tipicamente lenta e mais controlável que a reação entre uma poliamina e uma resina epóxi.

Considerando o desempenho, o revestimento formado por uma reação com poliamida é mais flexível que aqueles gerados pela cura com poliaminas (SØRENSEN *et al.*, 2009).

Como característica geral, as tintas epóxi de dois componentes apresentam excelentes propriedades mecânicas, como dureza, resistência à abrasão e ao impacto. Entretanto, quando expostas ao intemperismo, mostram fraca resistência aos raios ultravioleta presentes no espectro solar e, consequentemente, perdem cor e brilho rapidamente (GENTIL, 2012). Esta deficiência decorre da sua estrutura química, onde predominam núcleos aromáticos (MENEZES, 2004). Além disso, apresentam a formação de empoamento ou gizamento, fenômeno que corresponde a uma degradação superficial da resina pelos raios ultravioleta, fazendo com que o pigmento fique solto na superfície. Em princípio, o gizamento altera basicamente as propriedades estéticas da película, pois ao limpar a superfície empoada (pó esbranquiçado), nota-se que o sistema mantém sua cor natural e que a película de tinta não possui falhas (GENTIL, 2012). Porém, em regiões onde se tem grande incidência de chuvas, observa-se que a redução na espessura da película, devido a este fenômeno, é bastante considerável, podendo assim reduzir a sua proteção anticorrosiva. Ademais, o empoamento pode causar problemas com adesão de demãos subsequentes de pintura se não for removido antes da aplicação delas.

Muitos agentes de cura do tipo amina de baixo peso molecular são um pouco solúveis em água (WELDON, 2009). Quando expostos a alta umidade ou condensação logo após a aplicação da tinta, ou quando a aplicação é feita sobre condições úmidas ou ambientes relativamente frios, os agentes de cura tem a tendência de exsudar para a superfície da película, resultando no fenômeno denominado exsudação (WELDON, 2009). Embora, tipicamente não afete as propriedades ou desempenho do revestimento epóxi, algumas vezes pode causar problemas significativos de adesão para as demãos subsequentes.

Com o advento do hidrojateamento, a existência da umidade residual e a ocorrência subsequente de *flash rust* sobre a superfície a ser pintada tornaram-se problemas para a aderência das resinas epóxi. Devido à grande versatilidade da estrutura química deste tipo de resina, foram desenvolvidas as tintas tolerantes à umidade residual para aplicação sobre substratos tratados por hidrojateamento ou por jateamento abrasivo úmido, e com certo grau de oxidação (*flash rust*). Estas tintas têm como mecanismo básico a retirada de água da superfície por reação química com a mesma (MENEZES, 2004).

2.4 PROTEÇÃO CATÓDICA

A proteção catódica é uma técnica empregada para combater a corrosão das instalações metálicas enterradas, submersas e em contato com eletrólitos (GENTIL, 2012). Embora possa ser utilizada com eficiência para a proteção de estruturas metálicas nuas, sua aplicação torna-se extremamente econômica e mais simples quando as superfícies a proteger são previamente revestidas (GENTIL, 2012). Por este motivo, esta técnica é geralmente usada como um suplemento da proteção por barreira dos revestimentos em sistemas imersos e enterrados para assegurar a proteção satisfatória do substrato no caso de um dano do sistema de pintura (SØRENSEN *et al.*, 2009). Proteger catodicamente uma estrutura significa eliminar, por processo artificial, as áreas anódicas da superfície do metal fazendo com que toda a estrutura adquira comportamento catódico (GENTIL, 2012). Para tal, uma corrente externa é impressa sobre o material, o que força o seu potencial de eletrodo à região de imunidade termodinâmica (SØRENSEN *et al.*, 2009). Como consequência, o fluxo de corrente elétrica anodo/catodo deixa de existir e a corrosão é eliminada (GENTIL, 2012).

A corrente elétrica externa, necessária para a proteção da estrutura, pode ser produzida de duas formas:

– Proteção catódica galvânica: uso de um material menos nobre na forma de anodos de sacrifício, que são conectados na estrutura metálica. Neste caso, o fluxo de corrente elétrica fornecido é originado da diferença de potencial existente entre o metal e o anodo escolhido; e

– Proteção catódica por corrente impressa: uso de uma fonte geradora de corrente elétrica contínua, usualmente um retificador. Este equipamento é alimentado por corrente alternada e fornece corrente contínua para a estrutura.

Os materiais mais usados como anodos galvânicos são as ligas de magnésio, zinco ou alumínio, que são espontaneamente mais catódicos do que a estrutura de aço carbono. Na prática, os metais puros destes materiais nunca são usados como anodos de sacrifício e sim suas ligas. Há alguns motivos para isso, que incluem a necessidade do anodo (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993) de:

– Ter um potencial de operação negativo, reprodutível e confiável;

– Possuir uma capacidade de corrente ($A.h.kg^{-1}$) alta e reprodutível;

– Apresentar uma dissolução uniforme, para que todo o metal seja consumido de forma útil no fornecimento de proteção catódica e não seja desperdiçado por perda mecânica oriunda do consumo preferencial de alguma parte do anodo; e

– Ser livre de qualquer perda de atividade devido à passivação: a corrente não deve diminuir com o tempo pela formação de uma película passivante no anodo.

O uso de anodos de sacrifício é função das características da estrutura a proteger e do tipo de eletrólito em contato com o material metálico. Em estruturas metálicas imersas em água do mar, geralmente são usados os anodos de liga de zinco e de liga de alumínio. As ligas de magnésio são geralmente utilizadas em estruturas imersas em água doce de baixa resistividade elétrica (GENTIL, 2012). A Figura 10 apresenta um diagrama esquemático da proteção catódica empregando anodos de sacrifício.

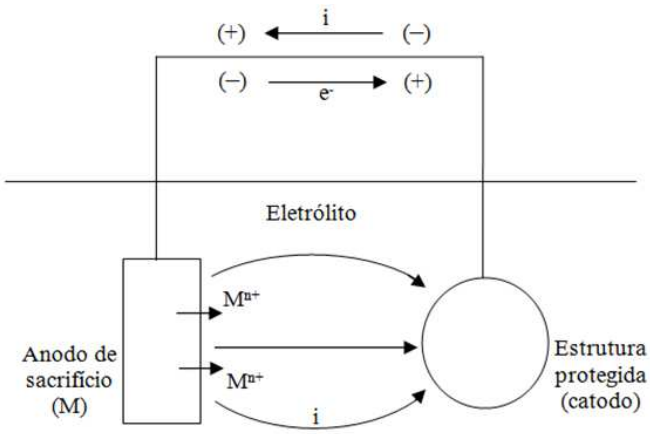


Figura 10: Diagrama esquemático da proteção catódica usando anodos de sacrifício. Na prática, o anodo é ligado diretamente na estrutura (adaptado de SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993).

As reações envolvidas na proteção catódica galvânica são (GENTIL, 2012):

– Área anódica:

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^{-} \quad (10)$$

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \quad (11)$$

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} \quad (12)$$

– Área catódica:

$$H_2O + 1/2O_2 + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} \text{ (condição aerada)} \quad (13)$$

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-} \text{ (condição não aerada)} \quad (14)$$

Na proteção catódica por corrente impressa, a fonte de energia envia corrente positiva do eletrodo (anodo) de corrente impressa para a estrutura através do eletrólito. A estrutura é então polarizada catodicamente (seu potencial é reduzido) e a corrente positiva retorna através do circuito para a fonte de energia. Desta forma, para este tipo de proteção funcionar é necessário que o eletrodo de corrente impressa e a estrutura tenham contato eletrolítico e

eletrônico (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). Geralmente, neste tipo de proteção são utilizados anodos inertes, com características e aplicações que dependem do eletrólito onde são usados (GENTIL, 2012). Assim, enquanto os anodos da corrente impressa podem ser mais nobres do que a estrutura protegida, pois a fonte de energia o força a agir como um anodo, o anodo de sacrifício deve ser espontaneamente anódico para a estrutura, ou seja, precisa ser mais negativo na série galvânica para um determinado meio.

A vantagem da corrente impressa consiste no fato de a fonte geradora (retificador de corrente) poder ter sua potência e tensão de saída ajustados ao que se necessite, em função da resistividade elétrica do eletrólito, o que leva a concluir que esse método se aplica à proteção de estruturas em contato com eletrólitos de baixa (3.000 a 10.000 Ω.cm), média (10.000 a 50.000 Ω.cm), alta (50.000 a 100.000 Ω.cm) e altíssima (acima de 100.000 Ω.cm) resistividade elétrica (GENTIL, 2012). A Figura 11 mostra um diagrama esquemático da proteção catódica por corrente impressa.

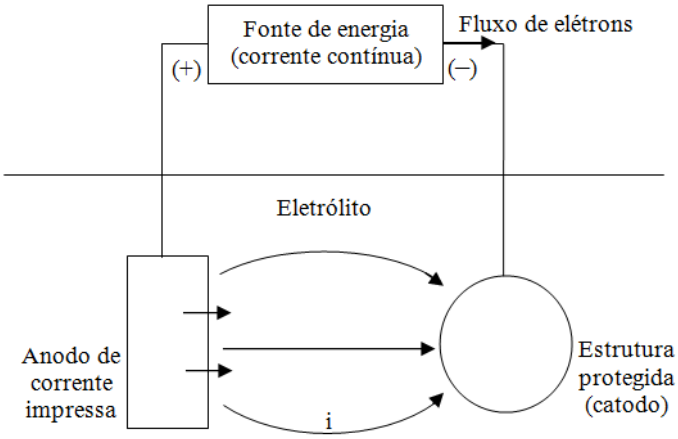


Figura 11: Diagrama esquemático da proteção catódica usando a técnica da corrente impressa (adaptado de SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993).

As reações envolvidas no sistema de proteção catódica por corrente impressa são (GENTIL, 2012):

– Área anódica:

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \quad (15)$$

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^- \text{ (se o anodo não for totalmente inerte)} \quad (16)$$

– Área catódica:

$$H_2O + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- \text{ (condição aerada)} \quad (13)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \text{ (condição não aerada)} \quad (14)$$

Observando a equação (13), nota-se que a corrosão do aço, imerso na água do mar com uma grande quantidade disponível de oxigênio, procede por um mecanismo eletroquímico através do qual se forma um excesso de íons hidroxila nas áreas catódicas. Consequentemente, as tintas usadas em aço imerso em água do mar (pH ≈ 8,0 – 8,2) devem resistir a condições alcalinas. Além disso, o filme de tinta deve ter uma alta resistência elétrica para impedir o fluxo de corrente de corrosão entre o metal e a água (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). Nas vizinhanças dos anodos de corrente impressa, a densidade de corrente é inevitavelmente maior que em outro lugar da superfície metálica e a taxa de produção de íons hidroxila é, consequentemente, alta, ou seja, as condições se tornam altamente alcalinas. Isto leva à deposição de carbonatos de cálcio e de magnésio próximo dos anodos. Outro efeito da alta densidade de corrente é que, quando o oxigênio dissolvido nos poros da tinta se esgota, a reação catódica que passa a acontecer é a de geração de hidrogênio (14). Estes dois efeitos juntos tendem a romper o filme de tinta, devido a mecanismos de dissolução química e de processos de redução eletroquímica na interface metal/revestimento, além de, possivelmente, aumento da pressão de hidrogênio nesta interface (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993) (DNV, 2010). Esse processo de deterioração do revestimento é denominado **descolamento catódico**. Os efeitos da alta densidade de corrente podem ser minimizados pelo controle eletrônico da instalação de proteção catódica por corrente impressa, para assegurar que o potencial da região imersa do navio não está maior que o requerido para a proteção, e cercando os anodos com um material a base de borracha ou com material polimérico reforçado com fibra de vidro (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993).

O grau de descolamento é função de vários fatores, como temperatura de serviço, formulação da tinta, espessura de filme seco, natureza química do polímero/resina, potencial aplicado, composição do eletrólito e tipo de preparação da superfície (NADERI e ATTAR, 2014). O aumento do potencial pode acelerar o descolamento por facilitar o transporte iônico através do revestimento (NADERI e ATTAR, 2014). Este transporte de íons do eletrólito para a superfície metálica ocorre através de caminhos discretos de baixa resistência no revestimento. Para equilibrar a carga dos íons hidroxila (isto é, para preservar a neutralidade da carga local), íons carregados positivamente precisam ser transportados da solução para as áreas catódicas. Os cátions podem alcançar as áreas catódicas penetrando a película de tinta por meio da difusão ao longo da interface tinta/substrato. A presença de íons metálicos alcalinos e de íons hidroxila gera um ambiente bastante alcalino embaixo no revestimento, e

embora um pH alto ajude a passivar o aço, ocorre a ruptura da ligação entre os óxidos metálicos e o revestimento (SØRENSEN *et al.*, 2009). Posteriormente, a proteção catódica da estrutura aumentará a taxa de delaminação catódica, pois a corrente aplicada aumentará a taxa da reação catódica. A ocorrência de descolamento catódico não está limitada a apenas soluções neutras, pois também pode ocorrer em soluções básicas, mas a uma taxa de delaminação menor (SØRENSEN *et al.*, 2009). A Figura 12 apresenta um esquema do mecanismo responsável pelo descolamento catódico.

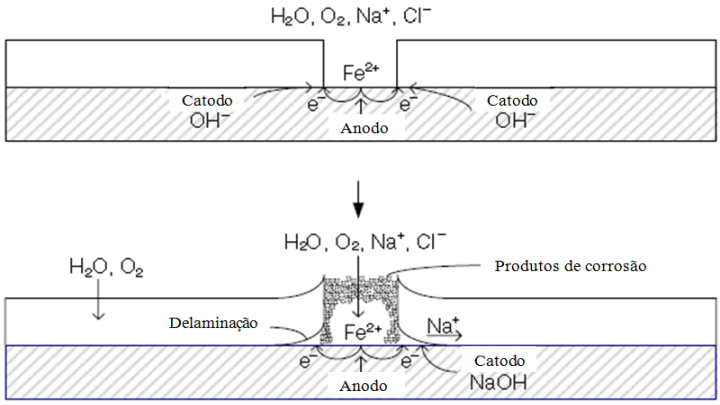


Figura 12: Ilustração do processo de delaminação após o dano do revestimento (adaptado de SØRENSEN *et al.*, 2009).

Conforme já mencionado, nas áreas da estrutura metálica que apresentarem danos na pintura, a proteção catódica irá agir. Entretanto, esta proteção pode não ocorrer a depender da natureza da falha do revestimento. De acordo com Yan, Arafin e Gravel (2017), a proteção anticorrosiva do metal só ocorre se uma quantidade suficiente de corrente de proteção catódica consegue atingir a área exposta do substrato. A extensão da penetração da proteção catódica dentro das falhas do revestimento está associada com muitos fatores, como a dimensão do descolamento da película de tinta, composição e condutividade da solução e tipo de revestimento (YAN, ARAFIN e GRAVEL, 2017). Estes autores relatam que a proteção catódica é menos eficiente nas áreas sob a tinta desplacada, se tornando menos protetora a medida que a altura (espaço vazio) entre o revestimento desplacado e o substrato diminui. Além disso, afirmam que esta técnica de proteção só consegue atingir distâncias relativamente curtas sob a película desplacada. Por outro lado, indicam que o alcance da proteção catódica sob o revestimento desplacado aumenta em soluções com alta condutividade elétrica.

A maioria dos critérios aceitos para comprovar a proteção catódica completa do aço é baseada na medição de potencial (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). O critério

amplamente mais aceitável para proteção do aço em temperatura ambiente e em condições aeróbicas é o potencial de proteção de -0,85 V em relação ao eletrodo de referência de $Cu|CuSO_4$ ou -0,80 V em relação ao eletrodo de referência de Ag|AgCl (GENTIL, 2012) (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). Em condições anaeróbicas, o potencial de proteção desejado vai para -0,95 $V_{Cu|CuSO4}$ (-0,90 $V_{Ag|AgCl}$), devido à possibilidade da presença de bactérias redutoras de sulfato ativas no meio corrosivo (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). Para um projeto adequado de sistema de proteção catódica por anodos galvânicos, o potencial de proteção deve se situar na faixa de -0,90 a -1,05 $V_{Ag|AgCl}$ na maior parte da sua vida de projeto, se aproximando de -0,80 $V_{Ag|AgCl}$ no final da sua vida útil, e eventualmente para valores menos negativos, quando ocorrerá a subproteção catódica (DNV, 2010). O termo superproteção é aplicável somente para potenciais abaixo de -1,15 $V_{Ag|AgCl}$ (DNV, 2010).

Várias limitações sobre o potencial mais negativo que pode ser imposto à estrutura, durante a proteção catódica, são frequentemente citadas. A produção de hidrogênio aumenta exponencialmente à medida que o potencial se torna mais próximo do limite de potencial negativo recomendado (tipicamente -1,0 $V_{Cu/CuSO4}$ ou -1,1 $V_{Ag|AgCl}$) (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993) (DNV, 2010). Esta limitação é para evitar a formação de hidrogênio e manter uma operação segura do sistema de proteção catódica, pois o átomo de hidrogênio pode se combinar formando moléculas de H_2 ou ser absorvido pela estrutura do metal. No último caso, o hidrogênio atômico pode interagir com a microestrutura dos componentes do metal sujeitos a altas tensões, causando a iniciação e o crescimento de fissuras relacionadas ao hidrogênio, fenômeno denominado **fratura por tensão induzida por hidrogênio** (*HISC – hydrogen induced stress cracking*) (DNV, 2010). Pode ocorrer também do hidrogênio atômico se difundir para o interior do metal e lá retornar à sua forma molecular por recombinação com outros hidrogênios, acarretando no aparecimento de bolhas que levam à ruptura do material devido às elevadas pressões provocadas (da ordem de dezenas de atmosferas), independentemente de solicitações externas ou internas, em um processo denominado **fratura induzida por hidrogênio** (*HIC – hydrogen induced cracking*) (GENTIL, 2012) (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993).

2.5 ENSAIOS UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DAS TINTAS

O desempenho global e a durabilidade do sistema de pintura são difíceis de avaliar porque são afetados por vários fatores internos e externos, que estão associados a propriedades do revestimento, condições ambientais e propriedades do substrato. Mesmo

sendo possível controlar as propriedades mecânicas, físicas e químicas da tinta durante a sua formulação, existem outros fatores, como aqueles relacionados com o ambiente, que estão fora do controle do formulador.

Além das propriedades físicas e químicas da tinta e do substrato, o revestimento aplicado pode apresentar defeitos de pintura, como bolhas, porosidades, fendimento, microvazios, descolamento, etc. Cada um destes fatores pode influenciar na forma como as espécies do eletrólito são transportadas através da película e ao longo da interface tinta/superfície metálica, afetando assim o processo de degradação do revestimento. Consequentemente, a permeabilidade do sistema anticorrosivo aos agentes agressivos influencia bastante a capacidade da tinta de proteger o metal contra a corrosão (SØRENSEN, KIIL, *et al.*, 2009).

Por este motivo, são realizados ensaios baseados na exposição natural da película de tinta, juntamente com ensaios acelerados de corrosão e ensaios eletroquímicos em laboratório, sob condições controladas, para avaliar o desempenho e a durabilidade do sistema de pintura que se pretende empregar em determinada condição operacional. Tais testes permitem aos fabricantes de tinta analisar e desenvolver novos revestimentos de alto desempenho e aos potenciais usuários comparar o comportamento de diferentes tintas anticorrosivas (como é o caso das situações onde se executa testes de pré-qualificação de produtos).

2.5.1 **Ensaios acelerados de corrosão**

Várias organizações têm publicado normas contendo diretrizes para testar revestimentos anticorrosivos, com o intuito de obter um padrão reconhecido mundialmente. Na Europa, a norma ISO 12944 (*Paints and Varnishes – Corrosion Protection of Steel Structures by Protective Paint Systems*) tem uma grande aceitação, sendo uma das mais importantes normas para teste de propriedades anticorrosivas em sistemas de pintura (SØRENSEN *et al.*, 2009). Esta norma é dividida em oito partes, que abordam desde a classificação dos ambientes corrosivos até os tipos de preparação da superfície, de sistemas de pintura e de testes empregados na avaliação do desempenho das tintas em laboratório.

Em termos de categoria de corrosividade, a ISO 12944-2 (ISO, 1998) estabelece uma classificação para os principais ambientes que a estrutura metálica pode ser exposta. A Tabela 7 mostra estas categorias.

Tabela 7: Categorias de corrosividade e exemplos de ambientes corrosivos (adaptado de ISO, 1998).

Categoria de corrosividade	Nível de impacto do ambiente	Exemplo de ambientes
Categorias de corrosividade atmosférica		
C1	Muito baixo	Construções com atmosfera limpa (escritório, escolas, hotéis, etc.).
C2	Baixo	Áreas rurais com baixo nível de poluição.
C3	Médio	Ambientes com alta umidade e com pouca poluição do ar (atmosferas urbanas com poluição moderada por dióxido de enxofre).
C4	Alto	Áreas industriais e da costa com salinidade moderada.
C5-I (industrial)	Muito alto	Áreas industriais com alta umidade e atmosfera agressiva.
C5-M (marítimo)	Muito alto	Áreas costeiras e *offshore* com alta salinidade.
Categorias de estruturas imersas em água ou enterradas em solo		
Im1 (água doce)	–	Instalações em rios, plantas hidroelétricas.
Im2 (mar ou água salobra)	–	Estruturas *offshore*.
Im3 (solo)	–	Tubulações e tanques enterrados.

Outra norma importante é a ISO 20340 (*Paints and Varnishes – Performance Requirements for Protective Paint Systems for Offshore and Related Structures*) (ISO, 2009), que também descreve os requisitos mínimos a serem atendidos por sistemas de pintura, inclusive quanto aos testes de desempenho. Porém, esta norma é voltada para revestimentos aplicados em estruturas marítimas expostas aos ambientes com categoria de corrosividade C5-M (atmosférica) e Im2 (imersão), definidos na norma ISO 12944-2. Além disso, a norma ISO 20340 especifica requisitos que se sobrepõem àqueles definidos na ISO 12944-6 para estas categorias de corrosividade.

Os testes para qualificação da pintura, previstos na ISO 20340, são (ISO, 2009): ensaio cíclico, descolamento catódico e imersão em água do mar. Além disso, é recomendado o emprego de alguns métodos para avaliação dos corpos de prova usados nos testes de qualificação, estabelecendo requisitos mínimos de desempenho. As Tabelas 8 e 9 apresentam os testes de qualificação e os métodos de avaliação dos corpos de prova, respectivamente, segundo a norma ISO 20340 (ISO, 2009).

Tabela 8: Testes de qualificação de revestimentos segundo a ISO 20340 (adaptado de ISO, 2009).

		Duração dos testes		
Teste	**Método**	***Ambiente com categoria de corrosividade C5-M***	***Ambiente com categoria de corrosividade C5-M e Im2 (zonas de variação de maré e de respingos)***	***Ambiente com categoria de corrosividade Im2***
Ensaio cíclico (resistência do revestimento ao envelhecimento)	Descrição conforme Anexo A da ISO 20340	4200 h	4200 h	–
Descolamento catódico	ISO 15711	–	4200 h	4200 h
Imersão em água do mar	ISO 2812-2	–	4200 h	4200 h

Tabela 9: Métodos para avaliação dos corpos de prova empregados nos testes de qualificação, conforme a ISO 20340 (adaptado de ISO, 2009).

Tipo de avaliação	Método	Requisitos
Aderência (resistência à tração)	ISO 4624 (*pull-off test*) – antes e após os testes de qualificação.	– Antes dos testes: inexistência de falha adesiva entre substrato e 1ª demão, exceto se o valor da resistência à tração for ≥ 5 MPa. – Após os testes: » resistência à tração mínima de 50% do valor medido antes do teste, com valor mínimo ≥ 2MPa; e » inexistência de falha adesiva entre o substrato e a 1ª demão, exceto se o valor da resistência a tração for ≥ 5 MPa.
Avaliação da degradação do revestimento (grau de empolamento, de corrosão, de fendimento, de descascamento e de gizamento)	ISO 4628 (partes 2, 3, 4, 5 e 6) – após os testes de qualificação.	Empolamento: máximo 0 (S0)[1]; Corrosão: máximo Ri 0 (0% de área corroída); Fendimento: máximo 0 (S0); Descascamento: máximo 0 (S0); Gizamento: se acordado entre as partes interessadas.
Avanço da corrosão a partir da incisão (risco)	Procedimento da ISO 20340 – após os testes de qualificação.	Avanço de corrosão: ≤ 3,0 mm para sistema de pintura com *primer* rico em zinco; ≤ 8,0 mm para sistemas de pintura com outros tipos de *primer*.
Descolamento catódico	ISO 15711 (método A, que usa a corrente impressa) – após os testes de qualificação.	O diâmetro equivalente da área que sofreu descolamento deve ser ≤ 20 mm.

1. O termo entre parênteses refere-se ao tamanho das bolhas, conforme o padrão fotográfico da norma ISO 4628-2. Já o número que antecede este termo refere-se à quantidade ou densidade de bolhas. Por exemplo, um empolamento 5 (S3) significa que há bolhas do tamanho S3 em uma quantidade ou densidade de nível 5. Interpretação semelhante pode ser feita para fendimento e descascamento.

Além dos testes preconizados em normas internacionais, existem metodologias de ensaio desenvolvidas por renomados centros de pesquisa, a fim de testar um sistema de

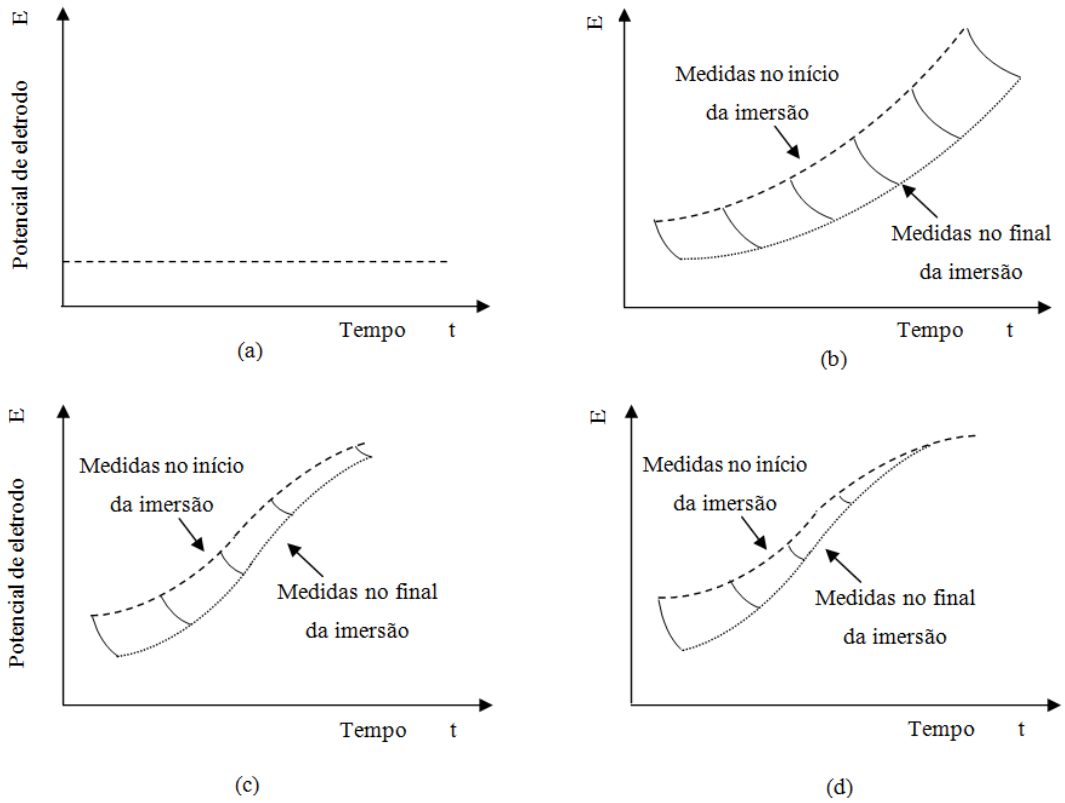
pintura para condições específicas de aplicabilidade. É o caso do método eletroquímico de imersão-emersão alternada, que também é considerado um ensaio acelerado de corrosão e foi estabelecido em 1967/1968 pelo *Centre Belge d'Etude de la Corrosion* (CEBELCOR) (MIRANDA, 1974). Neste método, uma ou mais amostras de aço são, alternativamente, umidificadas por imersão dentro de uma solução e secas pelo aquecimento no ar. Durante os períodos de imersão são efetuadas medidas de potencial de eletrodo das amostras. Segundo Miranda (1974), este teste permite o surgimento de produtos de corrosão com características morfológicas mais similares aos formados no ambiente natural do que aqueles obtidos nos ensaios eletroquímicos, o que justificaria a importância do método no estudo da corrosão atmosférica. Além disso, com este método é possível simular diversos climas diferentes, podendo ser modificada a composição da solução (que simula a água da chuva), a duração e a periodicidade das etapas de umidificação e de secagem e a temperatura do metal durante estes dois momentos.

Alguns estudos (BARBOSA, 1993) apontam que existe uma correlação entre os ciclos de imersão-emersão e as características de corrosão no ambiente natural para o caso dos aços não revestidos: 30 dias de ciclos, em que há 50 minutos para emersão e 10 minutos para imersão, corresponderia a dois anos de exposição do aço a uma atmosfera natural. Contudo, para aços revestidos seria necessário aumentar o período de imersão (BARBOSA, 1993).

O princípio do ensaio de imersão-emersão alternada é baseado no fato de que, se o metal passiva, ele exibirá um potencial de eletrodo alto em água aerada. Por outro lado, se o metal estiver corroendo, ele apresentará um baixo potencial de eletrodo (MONTOYA *et al.*, 2013). Este comportamento pode ser ilustrado a partir das quatro imagens da Figura 13, que representam a evolução do potencial de eletrodo de amostras de aço periodicamente imersas em uma solução aquosa e secas ao ar (MIRANDA, 1974).

Na Figura 13, dentro de cada gráfico se tem curvas que representam a evolução do potencial de eletrodo ao longo de uma mesma imersão. Duas linhas sucessivas indicam os potenciais de eletrodo observados durante duas imersões sucessivas. Para um aço que não é patinável por natureza, na presença de um determinado eletrólito, observa-se que o potencial tem um comportamento similar ao apresentado na Figura 13a. Neste caso, o aço permanece isento de todo o óxido protetor e há corrosão generalizada em toda a sua superfície. No caso da Figura 13b, o potencial do aço no início da imersão aumenta progressivamente devido à formação de um óxido durante a secagem, mas reduz rapidamente durante a imersão, demonstrando que a ação "passivante" do óxido é imperfeita (o metal fica coberto por crateras de corrosão, onde a superfície se comporta como um anodo). Na Figura 13c, a elevação do

potencial no início da imersão é mais forte que na Figura 13b e a queda de potencial é menor durante a imersão. Isto revela uma melhora progressiva do poder protetor da camada formada pelos produtos de corrosão, mas esta melhora permanece insuficiente para assegurar uma proteção eficaz do metal. Por outro lado, no caso da Figura 13d, o potencial de eletrodo se estabiliza em valores elevados, e praticamente não há mais queda de potencial durante a imersão, o que mostra a ação perfeitamente protetora do óxido gerado (MIRANDA, 1974).



(a) Corrosão generalizada, sem formação de depósito passivante.
(b) Corrosão localizada, com formação de depósito não passivante.
(c) Corrosão localizada, com formação de depósitos que se tornam, com o tempo, praticamente protetores.
(d) Corrosão localizada, com formação de depósitos que se tornam, progressivamente, perfeitos protetores.

Figura 13: Evolução do potencial de eletrodo de um aço ao longo dos ciclos alternados de umidificação e secagem no ensaio de imersão-emersão alternada (adaptado de MIRANDA, 1974).

2.5.2 **Ensaios eletroquímicos**

Os ensaios eletroquímicos incluem, por exemplo, medidas de potencial, curvas de polarização e medidas de impedância eletroquímica. Dentre estes ensaios, alguns são frequentemente empregados para avaliar o comportamento das tintas.

A maioria dos métodos de teste e controle é baseada em medidas de potencial de eletrodo que, se corretamente medido e interpretado com a ajuda da termodinâmica (a

exemplo dos diagramas de equilíbrio eletroquímico) e da cinética, leva a resultados práticos muito importantes, elucidando os fenômenos de corrosão (POURBAIX, 1974).

A evolução do potencial de corrosão do metal com o tempo tem sido relacionada com o seu comportamento corrosivo em um determinado meio. Valores negativos de potencial podem indicar a presença de corrosão, enquanto que potenciais nobres (menos negativos) podem estar relacionados com a formação de uma camada estável de produtos de corrosão que dá ao metal certa proteção, a qual é limitada pelas condições de pH e natureza do eletrólito (ESCOBAR *et al.*, 2003).

Alguns autores têm relatado o aumento do potencial de substratos metálicos pintados para maiores resistências do filme de tinta, sugerindo que as altas resistências eletrolíticas do filme introduzem uma queda ôhmica do potencial entre os pontos anódicos e catódicos (ESCOBAR *et al.*, 2003). A queda ôhmica (ou sobretensão ôhmica) pode ser definida como a mudança de potencial devida ao produto de corrente que circula na célula eletroquímica pela resistência existente (geralmente da solução) entre a superfície do eletrodo de referência e a do eletrodo de trabalho (metal sob polarização) (GENTIL, 2012). Nas tintas com pigmentação ativa, a variação do potencial é em geral relacionada com o mecanismo de inibição (ESCOBAR, *et al.*, 2003).

Segundo Barbosa (1993), a comparação entre resultados de diferentes pesquisadores pode levar a interpretações ambíguas, pois a depender das características de polarização anódica e catódica do sistema, um dado potencial pode ser associado tanto com uma baixa quanto com uma alta corrente anódica. Desta forma, o método de monitoramento do potencial não dá informações prévias sobre a qualidade do revestimento, mas por ser um método simples, não destrutivo e que requer o emprego de equipamento de baixo custo, é um bom método complementar a outras técnicas eletroquímicas (BARBOSA, 1993).

Outra técnica usada na avaliação de revestimentos frente à corrosão é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), bastante empregada na avaliação da permeabilidade de revestimentos ou de sua propriedade de barreira, baseando-se na resistência elétrica do revestimento (GRAY e APPLEMAN, 2003). Desta forma, pode ser usada como uma ferramenta para comparar o processo de deterioração das tintas sob cada condição testada. A variação de parâmetros obtidos dos diagramas de impedância em função do tempo de ensaio pode refletir a cinética e o mecanismo de deterioração do revestimento (GRAY e APPLEMAN, 2003) (SILVA, 2006). Isto é possível porque a impedância está relacionada com a natureza do polímero, sua densidade e seu pigmento (GRAY e APPLEMAN, 2003).

O caráter protetor do revestimento polimérico está relacionado com sua resistência elétrica (GRAY e APPLEMAN, 2003), pois a sua propriedade de barreira reflete a sua capacidade de impedir o fluxo de corrente entre as áreas anódicas e catódicas do substrato metálico. Esta propriedade, que se reflete na resistência do revestimento, pode ser avaliada por medidas de EIS (SILVA, 2006). A proteção do revestimento aumenta à medida que a resistência elétrica da película aumenta. Em geral, uma resistência elétrica de pelo menos 10^6 a 10^7 $\Omega.cm^2$ é requerida para uma proteção anticorrosiva razoável (GRAY e APPLEMAN, 2003).

A resistência através de um filme de um revestimento polimérico pode ser medida usando métodos elétricos de corrente contínua (DC ou *direct current*), que seguem a Lei de Ohm expressa por (GRAY e APPLEMAN, 2003):

$$R = V/I \tag{17}$$

onde ***R*** é a resistência, ***V*** é a voltagem contínua e ***I*** é a corrente contínua medida.

Métodos de corrente alternada podem identificar e medir, quantitativamente, a resistência e a capacitância individuais dos elementos de um sistema reacional, fornecendo mais informações sobre os processos que ocorrem na interface filme/substrato e no próprio revestimento do que os métodos com corrente contínua (GRAY e APPLEMAN, 2003). Tal fato se torna ainda mais importante quando a corrosão inicia, pois somente com a aplicação de corrente alternada é possível separar os resultados obtidos de acordo com a contribuição de cada componente, fornecendo assim um meio de detecção e monitoramento do comportamento da corrosão no sistema (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993).

Em geral, as interfaces metal/solução caracterizam-se por uma relação do potencial com a corrente e o seu estudo pode ser feito com o sistema no estado estacionário (curvas de polarização) ou deslocando o sistema deste estado através de técnicas não estacionárias (BARBOSA, 1993). A impedância é uma técnica não estacionária e tem como fundamento deslocar a reação do estado estacionário pela aplicação de uma “perturbação” do sistema eletroquímico. O sistema é então induzido a “relaxar” para um novo estado estacionário. Como as várias etapas do processo reacional mudam em diferentes velocidades, ou seja, têm diferentes constantes de tempo, a resposta pode ser analisada para evidenciar as diversas etapas do processo eletroquímico global (BARBOSA, 1993). Para possibilitar a “perturbação”, a impedância usa sinais de pequena amplitude, o que a torna uma técnica não destrutiva. Geralmente, são utilizadas “perturbações senoidais” em um circuito de corrente alternada, e a resposta é analisada em função da frequência de perturbação. Portanto, a

impedância (*Z*) através de um filme de revestimento, analogamente à equação (17), pode ser expressa por (WOLYNEC, 2013):

$$Z = E(t)/I(t) = |Z|\exp(j\phi) = Z_r + jZ_i \tag{18}$$

onde, ***E(t)*** é o potencial elétrico, ***I(t)*** a corrente elétrica medida no circuito de corrente alternada, |***Z***| o módulo da impedância, $\boldsymbol{Z_r}$ a parte real da impedância, $\boldsymbol{Z_i}$ a parte imaginária da impedância, ***t*** o tempo, $\boldsymbol{\phi}$ a defasagem da corrente em relação ao potencial e ***j*** a unidade imaginária.

Os resultados experimentais da impedância geralmente são apresentados graficamente pelos diagramas de Nyquist e de Bode. No primeiro, os valores experimentais da impedância são representados em um gráfico $-Z_i$ *versus* Z_r. Já no segundo, os resultados são expressos em curvas de log|Z| *versus* logω e de -ϕ *versus* logω. Cabe ressaltar que **ω** é a frequência angular, que está relacionada com ***f***, a frequência com que a corrente alternada oscila no sistema, por (WOLYNEC, 2013):

$$\omega = 2\pi f \tag{19}$$

onde ***f*** normalmente é medida em Hertz (Hz).

O processo de degradação do revestimento orgânico é complexo e envolve vários fatores, dentre os quais, a absorção de água. A medida de capacitância é considerada por muitos autores como uma técnica sensível para a monitoração do processo de permeação pela água no polímero (SILVA, 2006). O princípio é baseado no fato de que a presença de água aumenta a capacitância do revestimento, pois mesmo em quantidades pequenas, a água pode mudar a constante dielétrica da película. Desta forma, se a película de tinta é tratada como um capacitor de placas paralelas, então a sua capacitância, *C*, pode ser dada por (CASTELA e SIMÕES, 2003):

$$C = \frac{\varepsilon \times \varepsilon_0 \times A}{d} \tag{20}$$

onde $\boldsymbol{\varepsilon_0}$ é a constante dielétrica no vácuo ($8{,}854 \times 10^{-14}$ F.cm^{-1}), ***A*** é a área da superfície do revestimento, ***d*** é a espessura do revestimento e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é a constante dielétrica do revestimento. Uma vez que a constante dielétrica relativa dos polímeros está tipicamente na faixa de 3 a 8, e para a água pura ela é de 78,3 a 25ºC, a água absorvida provocará um aumento na capacitância (CASTELA e SIMÕES, 2003).

A capacitância do revestimento é um parâmetro facilmente medido no caso de sistemas com alta impedância. A variação da capacitância de um revestimento em função do tempo

pode ser obtida diretamente de medidas de impedância eletroquímica, seja por método gráfico ou pela simulação do diagrama com um circuito elétrico equivalente (SILVA, 2006).

A resistência é outro parâmetro usado para avaliar a degradação do revestimento. Está associada com as falhas na película de tinta dentro das quais estaria ocorrendo a corrosão do metal. Conforme visto anteriormente, quando a água atinge o substrato há um aumento na capacitância e a resistência tende a diminuir pelo aumento de falhas. Isso ocorre, por exemplo, porque os produtos de corrosão formados exercem uma força mecânica sobre a película do revestimento, provocando a sua ruptura e o aumento do número de defeitos, acarretando assim a diminuição do valor da resistência (SILVA, 2006). De uma forma geral, os fatores que afetam a resistência do revestimento são (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993):

– Temperatura: a resistência do filme cai com o aumento da temperatura;

– Concentração do eletrólito: a resistência diminui de forma constante com o aumento da concentração do eletrólito;

– Espessura do filme: para uma mesma espessura total, a aplicação de duas demãos de tinta melhora a resistência dos filmes; e

– Tipo de solvente: a presença destes componentes interfere na reticulação do polímero, deixando a estrutura heterogênea. A qualidade da proteção do revestimento melhora quando os solventes são eliminados da formulação.

Em análises de EIS, o filme de revestimento e o processo de corrosão sob o filme muitas vezes são considerados como um sistema de resistores e capacitores (GRAY e APPLEMAN, 2003). Em 1976, Epelboin et al. (1976) apud Macedo et al. (2009) propuseram um circuito elétrico equivalente geral, apresentado na Figura 14, onde $\boldsymbol{R_e}$ é a resistência do eletrólito, $\boldsymbol{C_c}$ e $\boldsymbol{R_c}$ são a capacitância e a resistência da tinta, respectivamente, $\boldsymbol{C_{dl}}$ é a capacitância da dupla camada elétrica e $\boldsymbol{Z_f}$ a impedância faradáica (associada com os processos faradáicos na interface revestimento/metal) (BEAUNIER *et al.*, 1976). Os processos faradáicos referem-se às reações governadas pela lei de Faraday, onde a quantidade de reação química causada pelo fluxo de corrente (transferência de elétrons) é proporcional à quantidade de eletricidade que passa no sistema (BARD e FAULKNER, 2001). Desta forma, correspondem às reações de oxirredução da espécie eletroativa na superfície do eletrodo de trabalho.

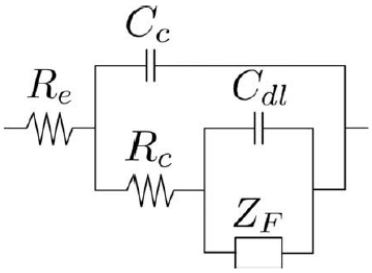


Figura 14: Circuito equivalente usualmente proposto para descrever o comportamento da interface metal/revestimento (MACEDO *et al.*, 2009).

Com base no circuito anterior, o seguinte comportamento geral é proposto: nos tempos iniciais do ensaio de corrosão, a amostra apresenta o comportamento de um capacitor perfeito, pois a curva de impedância caracteriza apenas as propriedades isolantes do revestimento (R_c é quase infinito e C_c é muito pequena). Consequentemente, uma linha reta paralela ao eixo imaginário do diagrama de Nyquist é observada (MACEDO *et al.*, 2009). À medida que o tempo de imersão aumenta, a capacitância da amostra aumenta, enquanto a resistência tende a diminuir, devido à permeação do eletrólito (principalmente água) e um arco capacitivo é obtido. Posteriormente, quando o eletrólito (água e íons agressivos) alcança a interface metal/revestimento, inicia-se o processo corrosivo (processos faradáicos) e novos arcos são detectados nos diagramas de impedância (MACEDO *et al.*, 2009). Neste caso, a resposta encontrada no diagrama engloba diferentes constantes de tempo. Além disso, durante a evolução do processo de degradação, espera-se uma diminuição nos valores da impedância do sistema (SILVA, 2006). Este é um comportamento clássico frequentemente reportado na literatura.

Entretanto, alguns revestimentos demonstram um comportamento diferente do apresentado anteriormente. Um exemplo disso são as tintas à base de água, que apresentam uma resposta de impedância “não clássica”: a resistência associada à alta frequência no diagrama de impedância aumenta com o tempo de imersão (SILVA, 2006). Ademais, a perda de aderência e a presença de corrosão no substrato são fatores que, embora muitas vezes presentes no sistema, não são detectados nos diagramas de impedância. Spengler et al. (1997) utilizaram amostras que apresentavam corrosão por baixo do filme, cobrindo-as com diferentes espessuras de um revestimento epóxi. Neste estudo foi verificado que somente para filmes finos a impedância apresentava diagramas com mais de uma constante de tempo claramente definida (SPENGLER et al., 1997). Assim, embora a impedância global das tintas usualmente diminua com o tempo de imersão em soluções corrosivas, um comportamento contrário pode ocorrer para sistemas particulares.

Em suma, a técnica de impedância eletroquímica se apresenta como uma excelente ferramenta para monitoração do comportamento de revestimentos orgânicos. Contudo, explicações para a variação dos parâmetros eletroquímicos exigem conhecimentos sobre os processos físico-químicos que ocorrem na película durante sua exposição ao meio corrosivo. Diante disso, nota-se que o uso de técnicas analíticas complementares é absolutamente indispensável, uma vez que estas técnicas, em conjunto com a impedância eletroquímica, podem oferecer melhores explicações ao comportamento “não clássico” de alguns revestimentos (SILVA, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente estudo foi avaliado o desempenho de dois sistemas de *primers*, aplicados sobre aço-carbono, quando submetidos a diferentes métodos de preparação de superfície e sob condições controladas de proteção catódica. Um destes sistemas é composto por uma tinta epóxi pigmentada com "ferrugem protetora" e com PAni, sendo aqui representado por EFP (produto patenteado por Miranda et al. (2008)). O outro sistema é composto pelo esquema de *primers* atualmente empregado na pintura das áreas submersas dos navios da MB, sendo constituído de uma demão de tinta epóxi tolerante à umidade residual pigmentada com fosfato de zinco e de uma demão de tinta epóxi fosfato de zinco. Para simplificação, este último será denominado por sistema de *primers* epóxi fosfato de zinco (EFZ).

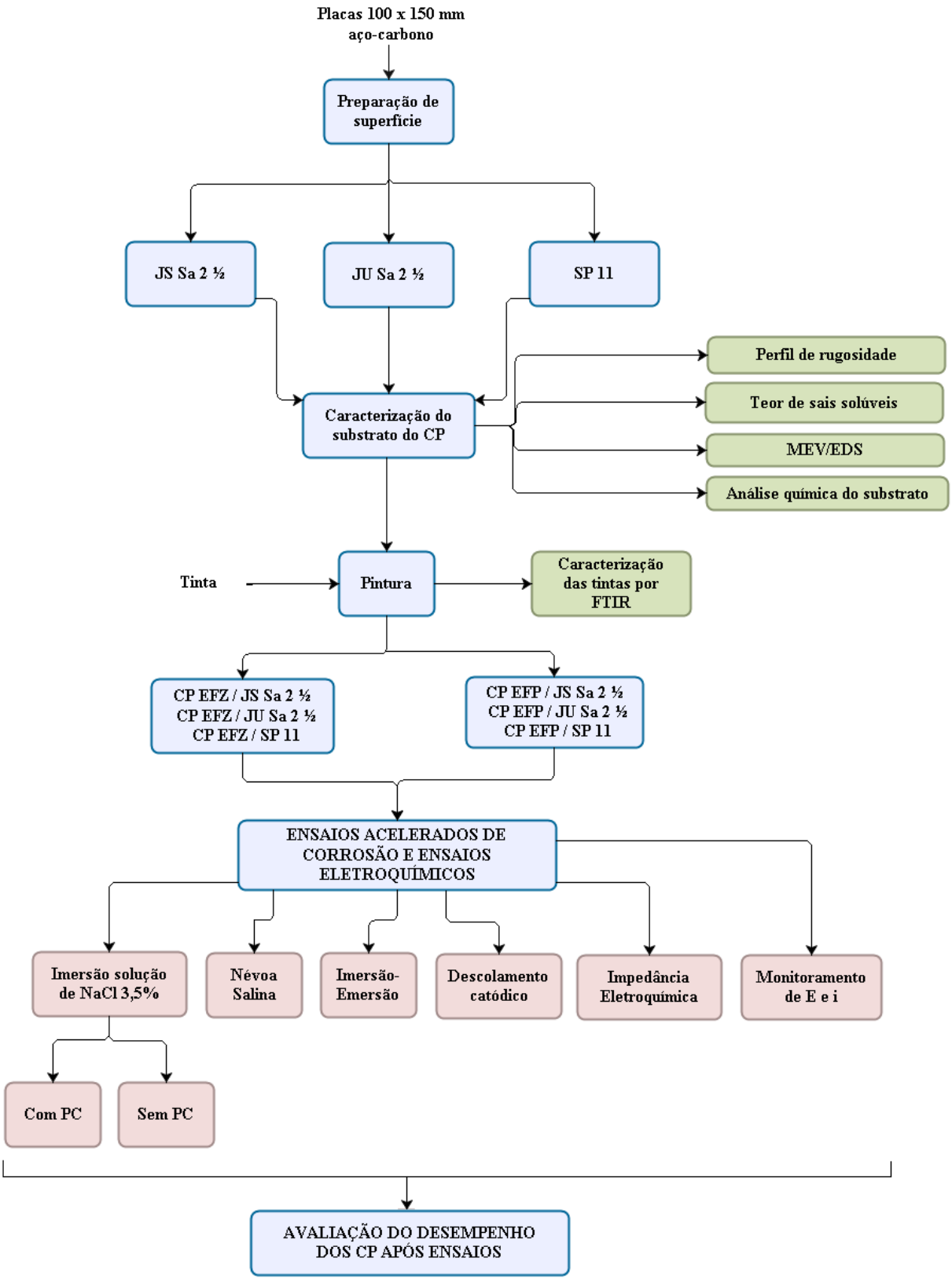
Para efetuar a avaliação, dividiu-se em três grupos os corpos de prova de aço-carbono com grau B de oxidação inicial segundo a ISO 8501-1 (ISO, 2007), conforme o tipo de preparação de superfície efetuada: placas tratadas por jateamento abrasivo seco ao metal quase branco (grau Sa 2 ½ (ISO, 2007)), placas tratadas por jateamento abrasivo úmido ao metal quase branco (grau Sa 2 ½ (ISO, 2007)) e placas tratadas mecanicamente ao metal nu (grau SSPC SP 11 (SSPC, 2012)). Após a preparação de superfície, foi realizada a medição do perfil de rugosidade das placas. Em cada grupo, três placas foram retiradas para avaliação do teor de sais solúveis após a preparação da superfície e as demais foram pintadas: metade com a tinta "ferrugem protetora" e a outra metade com o esquema de tintas de fundo empregado na MB.

Estes corpos de prova tratados e pintados foram submetidos a ensaios acelerados de corrosão e a ensaios eletroquímicos. Como ensaios acelerados foram executados: névoa salina, imersão em solução de NaCl 3,5% à temperatura ambiente, imersão-emersão alternada em NaCl 3,5% e descolamento catódico. As amostras do ensaio de imersão em NaCl 3,5% foram divididas em dois grupos: um grupo sem incisão e sem proteção catódica e outro grupo com incisão e com proteção catódica. Em todos os corpos de prova submetidos ao teste de imersão-emersão alternada foi feita uma incisão, expondo o substrato. Como ensaios eletroquímicos, foram efetuadas medidas de impedância eletroquímica e, durante os ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5% com e sem proteção catódica, imersão-emersão alternada e descolamento catódico, foi realizado o monitoramento do potencial dos corpos de prova. A corrente foi medida apenas nas amostras do ensaio de imersão com proteção catódica.

A avaliação das amostras submetidas aos ensaios anteriormente citados foi feita quanto aos seguintes parâmetros: aderência (*pull-off test*), avanço da corrosão e delaminação a partir da incisão, área delaminada (no caso do descolamento catódico), grau de degradação do revestimento (grau de empolamento, grau de corrosão e grau de fendimento) e avaliação visual da superfície do substrato após a remoção da pintura em uma área ensaiada do corpo de prova. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) também foram empregadas para caracterizar as superfícies metálicas nas suas condições iniciais, ou seja, antes dos ensaios acelerados de corrosão, e após os ensaios acelerados de corrosão.

Além dos ensaios descritos acima, também foram efetuadas, de forma complementar, a análise química do substrato metálico e a caracterização das tintas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Os procedimentos detalhados de confecção dos corpos de prova, da execução dos ensaios e das avaliações serão apresentados nos itens subsequentes. As Figuras 15 e 16 resumem as principais atividades efetuadas neste trabalho.



***Observação:** CP = corpo de prova; JS = jato abrasivo seco; JU = jato abrasivo úmido; E = potencial; i = corrente; PC = proteção catódica.*

Figura 15: Fluxograma das atividades desenvolvidas para realizar os ensaios acelerados de corrosão e os ensaios eletroquímicos dos sistemas de *primers* (produção do próprio autor).

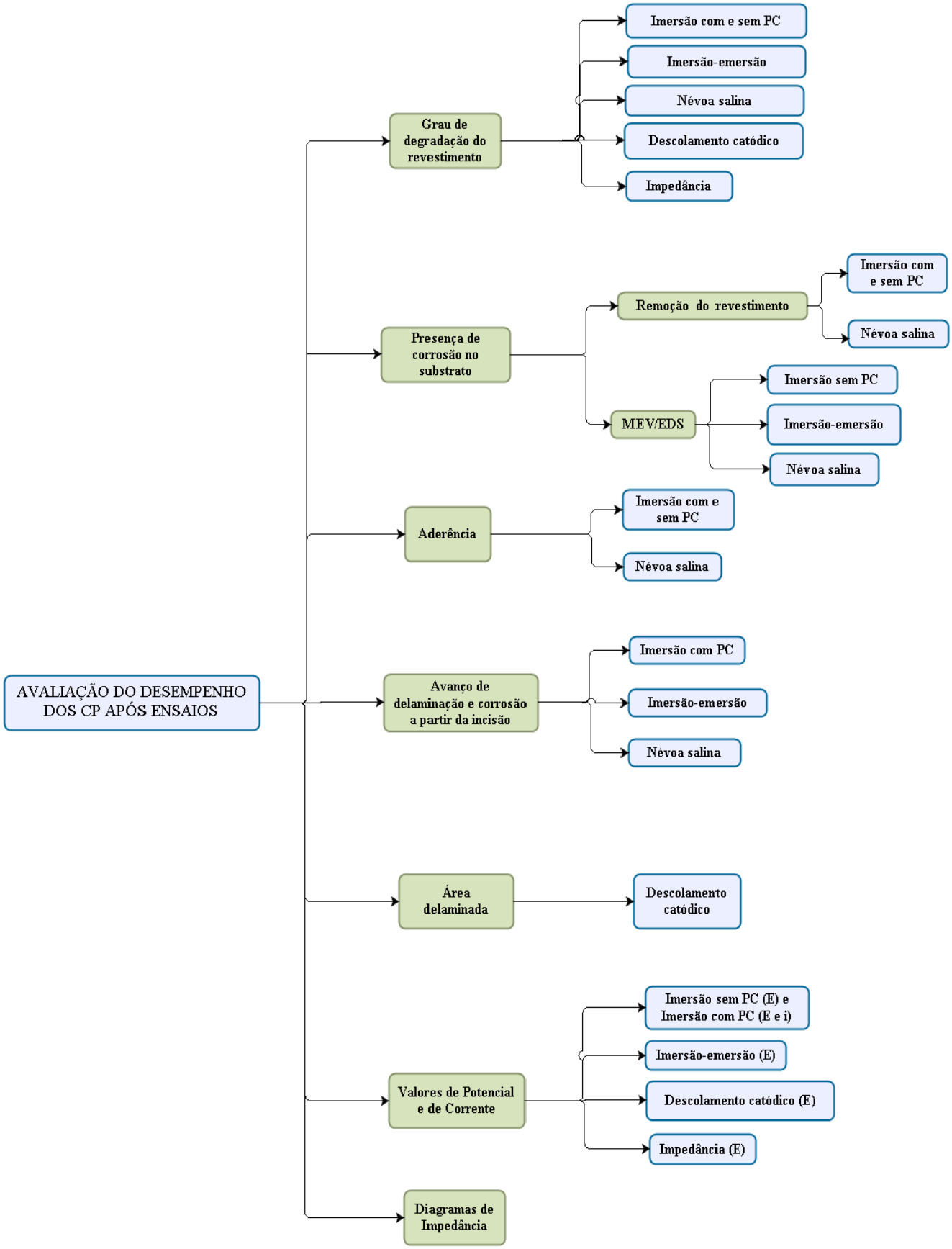


Figura 16: Fluxograma das atividades desenvolvidas para avaliar o desempenho dos sistemas de *primers* (produção do próprio autor).

3.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.1.1 **Corpos de prova**

Os corpos de prova foram confeccionados a partir de chapas de aço-carbono AISI 1016, originalmente pintadas com *shop primer* vermelho, sob as quais havia carepa de laminação com corrosão inicial (grau **B** de oxidação inicial segundo a ISO 8501-1 (ISO, 2007)). Apresentavam as dimensões de 100 x 150 mm, espessura de 6,75 mm e um furo na sua parte superior, por onde foram fixados nos suportes dos aparatos experimentais, quando necessário. As chapas foram obtidas de um estaleiro situado ao lado do mar, onde ficavam empilhadas em um local coberto. A Figura 17 ilustra a condição inicial das placas de aço.

Figura 17: Aspecto visual das placas de aço-carbono adquiridas para a confecção dos corpos de prova (produção do próprio autor).

Para identificar o tipo de aço-carbono usado como substrato nos corpos de prova, foi efetuada uma análise química em espectrômetro de emissão óptica (equipamento SPECTROMAXx, da Ametek) e ensaio metalográfico de duas amostras selecionadas aleatoriamente entre as placas adquiridas, conforme será apresentado no Capítulo 4.

3.1.2 **Preparação da superfície**

A preparação de superfície constou da remoção dos cantos vivos e quinas das placas, seguida de desengorduramento por meio de solvente orgânico (mistura de hidrocarbonetos aromáticos e alcoóis), e da execução de três tipos de preparação de superfície, um para cada

grupo contendo 37 placas: jateamento abrasivo seco ao grau Sa 2 ½ (ISO, 2007), jateamento abrasivo úmido ao grau Sa 2 ½ (ISO, 2007) e tratamento mecânico ao grau de limpeza SSPC SP 11 (SSPC, 2012).

O abrasivo utilizado no jato abrasivo seco foi o óxido de alumínio (grão N40) e no jato abrasivo úmido foi a escória de cobre grossa (97% do abrasivo ficava retido em peneiras com "mesh" de 7 a 35). A água empregada no jateamento abrasivo úmido foi a água doce fornecida pelo sistema de abastecimento da concessionária de água local (Águas de Niterói). Como parâmetro de qualidade desta água, foram utilizados aqueles constantes no site da concessionária para o mês de dezembro de 2016 (ÁGUAS DE NITERÓI, 2016), ocasião em que foi efetuado o jateamento abrasivo úmido. No caso do tratamento mecânico, para obter o grau SSPC SP 11 foi efetuada uma remoção preliminar da carepa de laminação com uma lixadeira angular com disco de desbaste grão 80 e, posteriormente, foi utilizada uma escova rotativa elétrica (máquina Monti Industrial), com cerdas projetadas sobre a superfície metálica através de uma barra de aceleração.

Após a preparação de superfície, foram retiradas três placas de cada grupo para realização do ensaio de teor de sais solúveis remanescente na superfície, cujo procedimento será abordado no item 3.2.2. Em seguida, foi efetuada a medição da rugosidade das placas conforme o procedimento do item 3.2.1, e a pintura delas segundo o item 3.1.3.

3.1.3 **Pintura**

Das placas restantes dentro de cada grupo de preparação de superfície, metade foi pintada com a tinta epóxi contendo "ferrugem protetora" e PAni (EFP) e as demais com o sistema de *primers* epóxi fosfato de zinco (EFZ). As tintas foram fabricadas e formuladas por fabricantes nacionais, sendo que a tinta EFP foi baseada na formulação da patente de Miranda et al. (2008). Por se tratar de um produto patenteado, as informações técnicas disponibilizadas sobre esta tinta foram apenas aquelas constantes na ficha técnica do produto. No caso do sistema de *primers*, foram adquiridos produtos destinados à MB, diretamente da linha de produção do fabricante, de forma a testar o produto efetivamente aplicado nos navios. A Tabela 10 abaixo demonstra algumas informações constantes nas fichas técnicas das tintas testadas no presente estudo.

Tabela 10: Informações técnicas fornecidas nos boletins técnicos dos fabricantes para as tintas testadas nesta dissertação (produção do próprio autor).

		Sistema de *primers* epóxi fosfato de zinco	
Características	**Tinta "ferrugem protetora"**	**Primeira demão**	**Segunda demão**
Descrição	Epóxi de alta espessura, dois componentes, curado com poliaminas e poliamidas, contendo "ferrugem protetora" e polianilina.	Resina epóxi tolerante à umidade residual, dois componentes, curada com poliamida e contendo fosfato de zinco.	Resina epóxi modificada, dois componentes, curada com poliamida e contendo fosfato de zinco.
Sólidos por volume (%)	90	45	82
Peso específico (g/mL)	1,80	1,45	1,45
Cor da tinta	Preta	Vermelho óxido	Cinza
Espessura seca recomendada por demão (μm)	300 – 450[1]	50	150
Rendimento teórico	2,0 m^2/l para 450 μm de espessura seca.	9,0 m^2/l para 50 μm de espessura seca.	5,5 m^2/l para 150 μm de espessura seca.
Vida útil da mistura a 25°C	45 min.	8 h	2 h

1. De acordo com o fabricante, recomenda-se aplicar a tinta EFP com uma demão total de 250 μm, caso ela seja empregada em um esquema de pintura de áreas submersas, onde é previsto utilizar uma demão de tinta epóxi intermediária.

As tintas foram aplicadas sob as mesmas condições ambientais (umidade relativa do ar, temperatura ambiente e do substrato), respeitando os intervalos de repintura entre demãos recomendados pelos seus fabricantes, sem diluição e com pelo menos duas passadas para cada demão. Como método de aplicação, foi utilizado o rolo fabricado a partir de lã de carneiro, conforme recomendações presentes nos boletins técnicos.

A espessura seca recomendada na norma de pintura da MB (MB/DEN, 2007) para o esquema de *primers* EFZ é de 60 μm para a primeira demão e de 160 μm para a segunda demão, o que totaliza 210 μm. Para a tinta EFP, a recomendação dada pelo fabricante para áreas submersas, onde geralmente há uma demão de tinta epóxi intermediária no esquema de pintura, é o uso de uma espessura seca de 250 μm para a tinta de fundo EFP. Assim, de forma a possibilitar uma comparação adequada dos resultados entre os sistemas de pintura, diminuindo os efeitos da utilização de diferentes espessuras totais, optou-se por dimensionar os dois sistemas de *primers* para uma espessura seca total de 250 μm. Para tal, foi especificado um aumento na espessura seca do sistema EFZ de forma a ter a primeira demão com 70 μm e a segunda demão com 180 μm.

Durante a pintura das placas, foi efetuado o controle da espessura úmida de tinta aplicada. A medição da espessura seca das películas foi executada após o tempo mínimo de

secagem para repintura no caso da primeira demão do sistema EFZ, e depois da cura completa das tintas, conforme procedimento da norma ABNT NBR 10443 (ABNT, 2008). Para tal, foi empregado o equipamento Microprocessor Digital Meter, da ETEC, e foram considerados os fatores de redução de espessura seca em função do perfil de rugosidade descritos na ABNT NBR 10443 (ABNT, 2008). A Figura 18 ilustra a medição de espessura de película seca realizada.

Sistema EFP

(a) Medição da espessura de película seca após finalização da pintura com EFP.

Sistema EFZ

(b) Medição da espessura de película seca após aplicação da 1ª demão do sistema EFZ (tinta vermelha).

(c) Medição da espessura de película seca após aplicação da 2ª demão do sistema EFZ (tinta cinza).

Figura 18: Medição de espessura de película seca dos sistemas de *primers* EFP e EFZ após aplicação das tintas (produção do próprio autor).

A espessura seca das películas das tintas, especificada segundo os seus fabricantes e o esquema de pintura aplicado na MB (MB/DEN, 2007) estão apresentadas na Tabela 11, juntamente com as espessuras totais obtidas na pintura dos corpos de prova.

Tabela 11: Comparativo entre as espessuras de película seca das amostras e as espessuras recomendadas pelos fabricantes das tintas e pela norma da MB (produção do próprio autor).

			Sistema de *primers* epóxi fosfato de zinco	
Espessura / **Tintas**		**Tinta "Ferrugem Protetora"**	**1ª demão (epóxi tolerante à umidade residual com fosfato de zinco)**	**2ª demão (epóxi fosfato de zinco)**
Espessura de filme seco especificada pelo fabricante (µm)		**250**	50	150
			Total = **200**	
Espessura de filme seco especificada segundo o esquema de pintura da MB (µm) (MB/DEN, 2007)		**–**	60	160
			Total = **220**	
Espessura de filme seco selecionada para este trabalho (µm)		**250**	70	180
			Total = **250**	
Espessura média de filme seco dos corpos de prova[1]	Jateamento seco (µm)	**264 ± 31**	**282 ± 26**	
	Jateamento úmido (µm)	**290 ± 39**	**278 ± 34**	
	Tratamento mecânico ao grau SP11 (µm)	**277 ± 37**	**280 ± 38**	

1. Valores expressos em termos de média aritmética e desvio padrão.

As placas pintadas tiveram as suas bordas e seu furo revestidos com uma tinta epóxi *mastic* alumínio, a fim de evitar o aparecimento prematuro de corrosão nestas regiões críticas.

Apenas para o ensaio de imersão-emersão alternada, foram preparadas amostras de, aproximadamente, 40 mm x 100 mm x 6,75 mm. Também foi efetuado um furo na parte superior de cada placa. As bordas e o furo destes corpos de prova também foram protegidos com a aplicação de uma tinta epóxi *mastic* alumínio.

3.1.4 Seleção dos corpos de prova

A seleção dos corpos de prova para os ensaios acelerados de corrosão e eletroquímicos foi efetuada com base nos seguintes parâmetros:

– Valores de espessura de película seca medidos para todas as placas; e

– Inspeção visual das amostras quanto à presença de defeitos de pintura.

Dentro de cada grupo de preparação de superfície, foram selecionados para um mesmo ensaio os corpos de prova pintados com esquema de *primers* EFZ e EFP com espessuras de filme seco e características visuais semelhantes, de forma a reduzir os efeitos da variação da espessura e da presença de defeitos de pintura nos resultados dos ensaios acelerados e

eletroquímicos. Para cada placa, apenas uma das faces foi selecionada para avaliação do desempenho da pintura nos ensaios efetuados.

As amostras pintadas ficaram acondicionadas no laboratório em temperatura ambiente, por cerca de 100 dias, até o início dos ensaios acelerados de corrosão.

Para os ensaios de névoa salina, imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica e imersão-emersão alternada em NaCl 3,5% foram feitas incisões nos corpos de prova de aproximadamente, 80 mm para o primeiro e de 50 mm para o segundo e terceiro ensaios, de forma a expor o substrato. Tais incisões foram feitas paralelamente ao lado de maior comprimento da placa, no centro, com largura aproximada de 0,3 mm, utilizando um riscador de fórmica afiado.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DOS CORPOS DE PROVA

A caracterização do substrato foi realizada através de medições do perfil de rugosidade, da determinação do teor de sais solúveis na superfície e de avaliações por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), juntamente com a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

3.2.1 **Perfil de rugosidade**

O perfil de rugosidade foi medido logo após o término da preparação de superfície, baseando-se nos procedimentos da norma ABNT NBR 15488 (ABNT, 2007). Para tal, foi utilizado o rugosímetro analógico Elcometer E123A-M. De forma a monitorar a qualidade deste parâmetro ao longo da realização de cada tipo de preparação de superfície, foram feitas medidas de rugosidade das placas tratadas no início e no término de cada processo de preparação.

O parâmetro obtido para caracterização do perfil de rugosidade foi a altura entre pico e vale, em micrometros (μm), tendo como linha de base a própria superfície do corpo de prova tratada.

3.2.2 **Teor de sais solúveis**

O objetivo da determinação do teor de sais solúveis na superfície das amostras, após cada preparação de superfície, foi verificar a eficiência da limpeza dos tipos de preparação

quanto à remoção de sais solúveis e obter parâmetros que possam auxiliar na interpretação do desempenho dos revestimentos anticorrosivos aplicados nestas superfícies com diferentes concentrações de sais solúveis na interface substrato/tinta.

Para obter o teor de sais solúveis (cloretos, sulfatos e nitratos), foi efetuada a extração dos sais da superfície com base na seguinte metodologia (MENEZES, 2004):

– imersão, por 60 minutos, do corpo de prova metálico em um béquer contendo água deionizada em ebulição;

– retirada do corpo de prova da água, procedendo-se a lavagem com água deionizada e vertendo esta água de lavagem para o béquer; e

– evaporação do volume de água resultante no béquer até aproximadamente 250 mL. Após esfriar, a água foi transferida para um balão volumétrico e avolumada para 500 mL.

Em seguida, com o extrato aquoso resultante foi efetuada a análise quantitativa dos sais solúveis por meio do cromatógrafo de íons 930 Compact IC Flex, da Metrohm, coluna Metrosep A Supp 5 – 150/4.0.

3.2.3 **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

Análises por MEV e EDS foram empregadas para caracterizar as superfícies metálicas em corpos de prova ensaiados e não ensaiados, a saber:

– na condição inicial: após preparação da superfície e pintura, porém antes dos ensaios acelerados de corrosão, de forma a caracterizar a rugosidade obtida em cada preparação através de imagens (forma dos picos e vales) e a eficiência da limpeza dos substratos (existência ou não de resíduos de corrosão remanescentes na superfície). Também foi possível obter informações sobre a composição química da tinta através da EDS; e

– após ensaios acelerados de corrosão: efetuadas em corpos de prova submetidos à névoa salina, imersão em solução de NaCl 3,5% sem proteção catódica e imersão-emersão alternada, de forma a verificar a existência dos produtos de corrosão formados na interface metal/tinta, avaliando assim o desempenho das tintas para cada tipo de preparação de superfície.

Para as duas avaliações, foi necessário efetuar um corte transversal nos corpos de prova, retirando amostras de 20 mm x 6 mm x 6,75 mm. Tais amostras foram polidas na região do corte e analisadas no equipamento de MEV TM3030 Plus Tabletop Microscope, do fabricante Hitache, com EDS acoplada XFlash MIN SVE Scan Generator, do fabricante Bruker

(*software* Quantax 70). Foi aspergido ouro em pó na superfície das amostras, de modo a conferir uma condutividade às películas das tintas, necessária para o funcionamento adequado dos equipamentos utilizados. Além disso, para avaliação da condição inicial dos corpos de prova, foi efetuado o embutimento a frio das amostras com resina acrílica, antes do polimento.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A realização deste ensaio visou caracterizar os revestimentos em estudo através da identificação de radicais químicos presentes em suas estruturas moleculares, que podem ser correlacionados com os desempenhos das tintas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos a partir de amostras líquidas dos componentes A e B das tintas, dispostas no equipamento 3100 Excalibur Series, da Varian, com uso de janela de KBr e de uma faixa do espectro (comprimento de onda) de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS

Com o intuito de avaliar e comparar o desempenho das tintas com seus diferentes métodos de preparação de superfície, as amostras pintadas foram submetidas a ensaios acelerados de corrosão e a ensaios eletroquímicos.

3.4.1 **Ensaios acelerados de corrosão**

O objetivo destes ensaios é acelerar o processo de falha do revestimento pela incidência constante de agentes responsáveis pela degradação que, a depender do ensaio, podem ser: concentração iônica, temperatura, umidade, sobrepotencial catódico, etc.

Uma parte das placas pintadas com os sistemas de *primers* foi testada quanto aos seguintes ensaios acelerados de corrosão: imersão em solução de NaCl 3,5% à temperatura ambiente (com e sem proteção catódica), imersão-emersão alternada em NaCl 3,5%, exposição à névoa salina e descolamento catódico. Para cada uma das tintas estudadas, estes ensaios foram realizados com amostras em triplicata.

3.4.1.1 **Imersão em solução de cloreto de sódio (NaCl 3,5%) com e sem proteção catódica, à temperatura ambiente**

Este ensaio acelerado objetivou avaliar o desempenho dos *primers* em condição de imersão em solução de NaCl 3,5%, assim como o comportamento deles quando submetidos à proteção catódica.

Para possibilitar esta avaliação, foram montadas quatro cubas de imersão, sendo: duas para as placas pintadas com EFZ e duas para as placas com a tinta EFP, de forma que, para cada grupo de tinta investigou-se o sistema com e sem proteção catódica. Em cada cuba de imersão, foram dispostas amostras pintadas (100 x 150 mm), em triplicata para cada tipo de preparação de superfície, ou seja: 03 amostras pintadas com jateamento abrasivo seco ao grau Sa 2 ½, 03 amostras pintadas com jateamento abrasivo úmido grau ao Sa 2 ½ e 03 amostras pintadas com tratamento mecânico ao grau de limpeza SSPC SP 11.

Para permitir o monitoramento do potencial em todas as amostras, foi soldado um fio de cobre flexível de 1,5 mm de diâmetro, com cerca de 300 mm de comprimento, conforme demonstrado na Figura 19. Posteriormente, foi feita a limpeza da solda nas placas e a sua pintura com a mesma tinta empregada na proteção das bordas dos corpos de prova. Em cada placa empregada nos sistemas de imersão com proteção catódica foi feita uma incisão de, aproximadamente, 50 mm de comprimento e de 0,3 mm de largura, paralela ao lado de maior comprimento da amostra, de forma a expor o substrato, conforme descrito no item 3.1.4. Tal incisão foi necessária para observar a atuação da proteção catódica no caso de danos mecânicos na pintura. Já as amostras dos sistemas de imersão sem proteção catódica não receberam uma incisão na película de tinta, simulando um sistema de pintura intacto (antes do dano mecânico).

O ensaio para os dois sistemas de imersão sem proteção catódica foi realizado com base na norma ISO 2812-2 (ISO, 2007), imergindo os corpos de prova verticalmente, em solução de NaCl 3,5% a até, aproximadamente, 75% de sua área total (ver Figura 19b), na temperatura ambiente (24 ± 2)°C e sem agitação. No dispositivo montado, as placas ficaram afastadas entre si, das laterais e do fundo do recipiente em pelo menos 45 mm. Durante o ensaio, o pH das soluções ficou na faixa de 6,0 a 6,4 para os sistemas sem proteção catódica e de 6,4 a 6,8 para os sistemas com proteção catódica. Vale ressaltar que a área relativa ao furo das placas não esteve em contato com a solução, evitando assim a formação de corrosão devido a uma possível falha do revestimento nesta região.

(a) Placas após soldagem do fio de cobre.

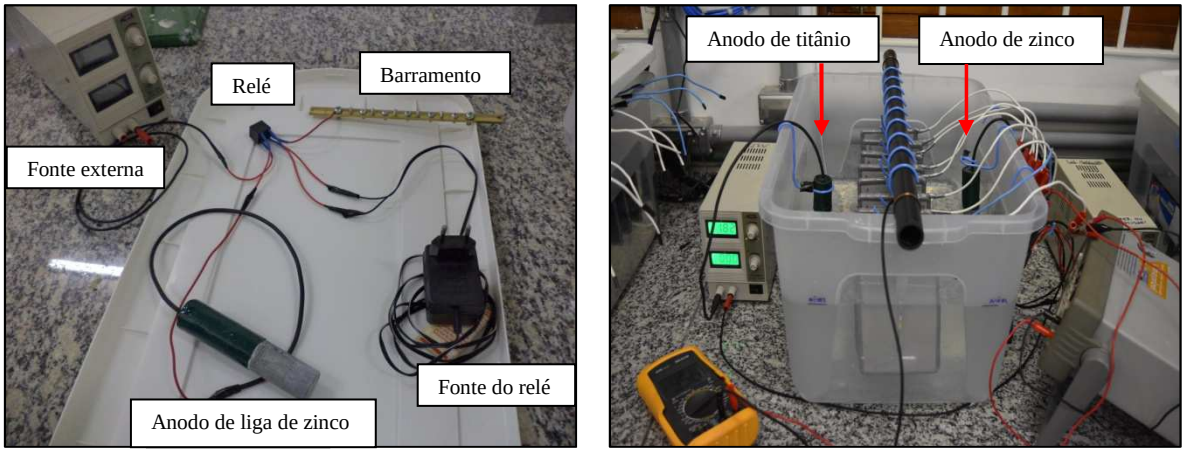
(b) Placas com a extremidade superior protegida por tinta epóxi *mastic*. Foto retirada durante a medição de potencial no ensaio de imersão sem proteção catódica.

Figura 19: Ilustração dos corpos de prova após soldagem do fio de cobre e depois da pintura da área soldada (produção do próprio autor).

Para a confecção dos dois sistemas com proteção catódica, partiu-se das mesmas condições de montagem e operação do ensaio sem proteção catódica, mas acrescentando um aparato responsável por polarizar as amostras ao potencial de proteção desejado, que foi de aproximadamente -955 mV, em relação ao eletrodo de calomelano (3 M) (que aqui será representado por EC3M). Tal valor foi selecionado considerando os seguintes fatores: é um valor geralmente empregado nos navios da MB e está na faixa recomendada de valores de potencial de proteção catódica (-0,80 a -1,05 $V_{Ag|AgCl}$) estabelecida na literatura (DNV, 2010).

O aparato do sistema de proteção catódica era composto de: fonte externa de alimentação/tensão regulável, anodo de liga de titânio revestido com MMO (óxidos de metais nobres ou *mixed metal oxides*) para corrente impressa, anodo de sacrifício de liga de zinco, eletrodo de referência (EC3M), barramento elétrico para distribuição de energia/corrente e um relé (12 V, corrente contínua). O aparato de proteção catódica foi montado de forma que o sistema operava normalmente com o conjunto corpos de prova/anodo inerte ao ser alimentado pela fonte externa de tensão. Na ocorrência de falta de energia elétrica no laboratório, a fonte externa era desligada e o relé era acionado de forma a conectar o anodo de liga de zinco ao corpo de prova. O objetivo desse sistema redundante de proteção foi garantir que os corpos de prova seriam mantidos sob proteção catódica durante todo o tempo de ensaio, evitando sua despolarização na eventual falta de energia elétrica. Com isso, o anodo galvânico mantinha os corpos de prova polarizados pelo tempo necessário até o reestabelecimento da energia elétrica (GOUDAR, 2017). Após o reestabelecimento da energia elétrica, o sistema de proteção

catódica por corrente impressa voltada a operar normalmente. No presente estudo, foi escolhido o anodo de liga de zinco como elemento de polarização das amostras no caso de falta de energia elétrica, por este anodo manter o potencial em torno de -1 V, dentro da faixa recomendada de potencial de proteção catódica (DNV, 2010). A Figura 20 mostra o aparato montado para o sistema de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica.



(a) Detalhe dos componentes do sistema montado para fornecer proteção catódica contínua aos corpos de prova, mesmo com a falta de energia elétrica.

(b) Sistema de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica, para as placas pintadas com o sistema EFZ e preparadas por jato seco, jato úmido e ferramenta mecânica (03 placas por preparação de superfície).

Figura 20: Aparato montado para o sistema de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica (produção do próprio autor).

A duração total dos ensaios de imersão, com e sem proteção catódica, foi de 4313 horas (179 dias e 17 horas), sendo que os corpos de prova foram inspecionados, visualmente, com frequência diária no início do ensaio, evoluindo para frequências menores até atingir a periodicidade quinzenal. A troca das soluções das cubas de imersão foi efetuada quinzenalmente. O tempo que as placas ficaram fora da solução por ocasião da sua substituição foi descontado do tempo total do ensaio.

Foi efetuada uma avaliação intermediária do desempenho dos revestimentos através da retirada de um corpo de prova de cada triplicata após 91 dias de imersão. Nesta avaliação, foram efetuados o ensaio de aderência (*pull-off test*), a avaliação visual das placas quanto ao grau de degradação do revestimento e a verificação da presença de corrosão na superfície do metal após a retirada da tinta com removedor adequado (mistura com proporção 3:1 de cloreto de metileno e fenol). Na avaliação intermediária, o removedor foi aplicado apenas nas amostras do sistema com proteção catódica.

Além das inspeções visuais (avaliação da degradação dos revestimentos quanto ao grau de empolamento, grau de corrosão e grau de fendimento), foram medidos o potencial dos corpos de prova e, no caso do sistema sob proteção catódica, os valores da corrente de proteção aplicada, com periodicidade igual a das inspeções visuais. A medição da corrente visou a avaliar, quantitativamente, a demanda de corrente das tintas EFZ e EFP em um sistema de proteção catódica. Para a leitura destes parâmetros, foram utilizados os multímetros digitais do modelo Agilent 34401A (6 ½ Digit Multimeter) e do modelo Fluke 114 True RMS Multimeter. O seguinte procedimento foi efetuado para determinação da corrente de proteção catódica e do potencial de cada corpo de prova do sistema de imersão com proteção catódica:

– Ligação dos dois terminais do multímetro digital no sistema: um no barramento elétrico e outro na placa (terminal jacaré do fio soldado na amostra);

– Retirada da conexão entre a placa pintada e o barramento, de modo que o multímetro digital fica interposto, ou seja, em série no circuito por onde circula corrente para a amostra. Neste momento, como um dos terminais do multímetro permanece conectado ao barramento, a amostra continua polarizada no potencial de proteção catódica;

– Ajuste da tensão da fonte externa de alimentação, se necessário, para estabelecer o valor do potencial de proteção catódica selecionado. A medida deste potencial é feita com auxílio de um eletrodo de referência (EC3M) e de segundo multímetro que é conectado à amostra;

– Medição simultânea do potencial da amostra e da respectiva corrente de proteção catódica em intervalos de 10 segundos durante, pelo menos, 5 minutos; e

– Reconexão da placa pintada no barramento e retirada das conexões do multímetro digital do barramento e da amostra, assim que as medições são finalizadas.

No final do ensaio de imersão, as amostras dos sistemas com e sem proteção catódica foram retiradas das soluções, lavadas em água corrente, secas com papel toalha e inspecionadas visualmente quanto ao grau de degradação do revestimento. Também foram efetuados os seguintes procedimentos:

– Avaliação do avanço da corrosão e delaminação a partir da incisão (para as amostras imersas em NaCl 3,5% com proteção catódica);

– Ensaio de aderência (*pull-off test*);

– Avaliação da interface metal/tinta por MEV/EDS nas amostras imersas em NaCl 3,5% sem proteção catódica; e

– Remoção de tinta em uma área ensaiada da placa para verificação da presença de corrosão na superfície metálica, com auxílio de um removedor de tintas adequado.

A Figura 21 mostra os quatros sistemas de imersão para cada grupo de tinta, com e sem proteção catódica, montados no laboratório.

Figura 21: Arranjo experimental para os ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5% (produção do próprio autor).

3.4.1.2 Imersão-emersão alternada em solução de cloreto de sódio (NaCl 3,5%)

O sistema do ensaio de imersão-emersão alternada foi montado com base no método desenvolvido pelo CEBELCOR (MIRANDA, 1974). Foram utilizadas amostras de aço-carbono AISI 1016 de 40 x 100 mm (6,75 mm de espessura), pintadas com os esquemas de *primers* em estudo e com incisão no revestimento de 50 mm de comprimento e 0,3 mm de largura. As placas foram fixadas em uma haste metálica que permitia a conexão das amostras às roldanas do equipamento ligadas a um motor axial. O isolamento da área de contato da haste metálica com os corpos de prova foi feito com massa epóxi.

No equipamento de imersão-emersão alternada, as amostras foram distribuídas em três grupos, cada um conectado a uma roldana do eixo do motor, de acordo com o tipo de preparação de superfície. Assim, amostras pintadas com tintas EFZ e com tintas EFP, por possuírem a mesma preparação de superfície (jateamento abrasivo seco, jateamento abrasivo úmido ou tratamento mecânico), ficavam conectadas a uma mesma roldana. Foram empregadas amostras em triplicata para cada preparação de superfície.

Os corpos de prova eram mantidos em movimento circular sendo, alternativamente, imersos em solução de NaCl 3,5% (pH entre 6,1 e 6,6) e secos pelo aquecimento no ar. Nos primeiros 40 dias de ensaio, não foram utilizadas lâmpadas para aquecimento do ar, ou seja, as placas ficaram em temperatura ambiente durante a etapa de secagem (quando estavam fora da água). Posteriormente, foram ligadas as lâmpadas incandescentes de 150 W do sistema, que ficaram aquecendo as amostras por 77 dias. Com a lâmpada ligada, durante a etapa de imersão a temperatura da solução era de 34°C e durante a etapa de secagem a temperatura do ar próximo da superfície das placas era de 40°C (quando em contato direto com a superfície das placas, a temperatura medida pelo termômetro era de 52°C).

Em uma volta completa da amostra no eixo do sistema (um ciclo), a imersão durava 23 minutos e a emersão 37 minutos. O tempo total de duração do ensaio foi de, aproximadamente, 2813 horas (117 dias e 5 horas), totalizando assim 2813 ciclos de imersão-emersão. A Figura 22 mostra o equipamento de imersão-emersão alternada em operação.

Figura 22: Sistema de imersão-emersão alternada (produção do próprio autor).

Os valores de potencial em circuito aberto das amostras foram obtidos, em relação ao EC3M, durante os períodos de imersão. Os corpos de prova eram inspecionados visualmente quanto à degradação do revestimento (grau de corrosão, empolamento e fendimento).

As soluções dos recipientes foram trocadas periodicamente, de forma a evitar uma alteração considerável nas suas composições devido à corrosão da área com incisão dos

corpos de prova. O tempo gasto para manutenção do sistema (troca da solução) foi descontado no tempo total de ensaio.

No final do ensaio de imersão-emersão alternada, as amostras foram retiradas da solução, lavadas em água corrente, secas com papel toalha e inspecionadas visualmente quanto ao grau de degradação do revestimento. Também foram efetuados os seguintes procedimentos:

– Avaliação do avanço da corrosão e delaminação a partir da incisão; e

– Avaliação da interface metal/tinta por MEV/EDS.

3.4.1.3 **Névoa salina**

Neste ensaio foram utilizadas amostras revestidas em triplicata para cada um dos sistemas de *primers* estudados e considerando os três tipos de preparação de superfície (jateamento abrasivo seco ao grau Sa 2 ½, jateamento abrasivo úmido ao grau Sa 2 ½ e tratamento mecânico ao grau SP11). Para cada triplicata, duas amostras receberam uma incisão no revestimento de, aproximadamente, 80 mm de comprimento e 0,3 mm de largura (ver item 3.1.4) e uma amostra permaneceu sem incisão para ser utilizada como referência.

Os corpos de prova revestidos foram expostos à névoa salina durante 2432 horas (101 dias e 8 horas), segundo a norma ASTM B117, que prevê o emprego de solução de NaCl 5% e temperatura de 35°C. Foi realizada uma inspeção visual intermediária (quanto ao grau de empolamento e de corrosão) das placas com 960 horas de exposição à névoa salina. O equipamento empregado como câmara de névoa foi o Q-FOG Cyclic Corrosion Tester, da Q-Panel Lab Products. A Figura 23: Ilustração dos corpos de prova dentro da câmara de névoa salina (produção do próprio autor).Figura 23 mostra as placas dentro da câmara de névoa salina.

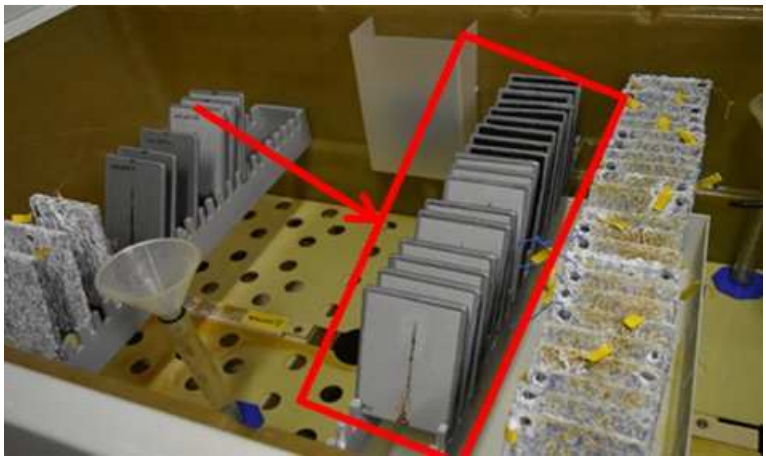


Figura 23: Ilustração dos corpos de prova dentro da câmara de névoa salina (produção do próprio autor).

No final do ensaio, os corpos de prova foram lavados com água corrente, secos com papel toalha e inspecionados visualmente quanto ao grau de degradação do revestimento. Também foram efetuados os seguintes procedimentos:

– Avaliação do avanço da corrosão e delaminação para as amostras com incisão;

– Ensaio de aderência (*pull-off test*) nas amostras sem incisão;

– Avaliação da interface metal/tinta por MEV/EDS nas amostras sem incisão; e

– Remoção de tinta nas placas sem incisão para verificação da presença de corrosão no substrato metálico.

3.4.1.4 **Descolamento catódico**

O ensaio de descolamento catódico foi realizado com base no método B da norma ASTM G8 (ASTM, 2010), com o objetivo de avaliar os efeitos (grau de empolamento e descolamento) causados por um sobrepotencial de polarização sobre os corpos de prova revestidos quando imersos em um eletrólito.

Para montagem deste ensaio, nas amostras pintadas de 100 x 150 mm (6,75 mm de espessura) foi feita uma falha intencional na forma de um furo de, aproximadamente, 6,5 mm de diâmetro no revestimento, disposto no centro de cada placa, de forma a deixar o metal exposto. Foi montada uma célula a três eletrodos, contendo o corpo de prova, anodo inerte de titânio revestido com MMO e eletrodo de calomelano como referência (EC3M). O potencial foi mantido a -1,5 V_{EC3M} por um potenciostato Autolab PGSTAT302N, da Metrohm. O ensaio foi realizado em uma cuba de polipropileno, com dimensão aproximada de 580 x 380 x 260 mm. Foram usadas amostras em triplicata para cada um dos sistemas de *primers* estudados e para os três tipos de preparação de superfície. O eletrólito utilizado consistiu de solução com

pH 10,25, composta por água destilada com a adição de 1% em massa de sulfato de sódio grau P.A. (para análise), carbonato de sódio grau P.A. e cloreto de sódio grau P.A. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente. A Figura 24 demonstra o aparato experimental usado no ensaio de descolamento catódico.

O ensaio teve duração de 30 dias. Durante o teste, foram registradas as medidas de potencial das placas para monitoramento. Após o desligamento da célula, as amostras foram retiradas, lavadas em água corrente e secas. Imediatamente depois, foi efetuada a inspeção visual dos corpos de prova quanto à degradação do revestimento (grau de empolamento e presença de tinta não aderida). Em seguida, foram feitos cortes radiais afastados entre si em 45°, a partir do furo intencional feito nas placas, expondo o metal no local dos cortes. De modo a determinar a área de tinta desplacada, removeu-se a tinta solta imprimindo uma força, com um estilete, na interface metal/revestimento a partir da região do furo. O cálculo da área delaminada foi realizado com auxílio de um programa do microscópio digital Smartzoom 5, da Zeiss.

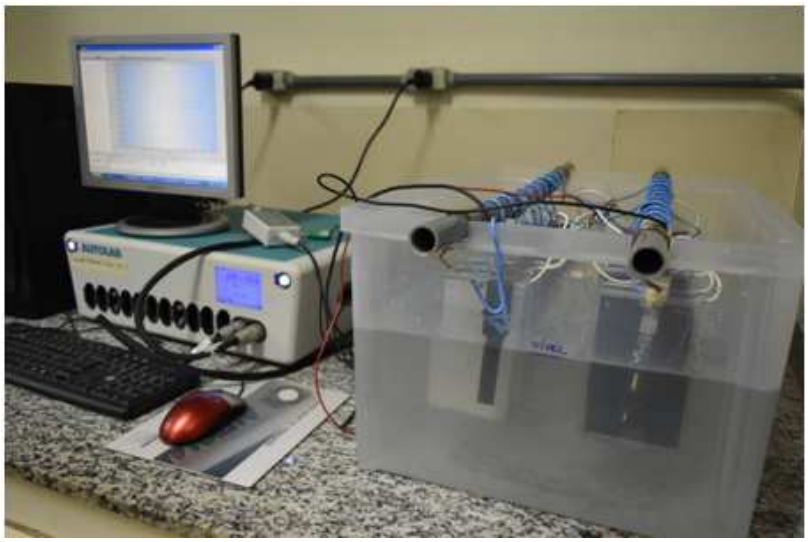


Figura 24: Aparato experimental do ensaio de descolamento catódico (produção do próprio autor).

3.4.2 Ensaios eletroquímicos

A caracterização eletroquímica dos corpos de prova foi feita por medidas de impedância eletroquímica e pelo monitoramento de potencial e corrente.

3.4.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica das placas pintadas foi medida em função do tempo de imersão, com regulação potenciostática no potencial de corrosão (potencial de circuito aberto). Esse ensaio objetivou avaliar os fenômenos reacionais existentes na interface superfície metálica/revestimento, assim como o comportamento do revestimento quando imerso em NaCl 3,5%. Para efetuar as medidas, foi utilizada uma célula clássica de três eletrodos, composta de: eletrodo de trabalho (placa pintada), eletrodo de referência de calomelano (EC3M) e contra eletrodo de platina. Um pedaço de tubo de Policloreto de Vinila (PVC), com cerca de 80 mL de solução de NaCl 3,5%, foi fixado sobre o eletrodo de trabalho com auxílio de massa epóxi para possibilitar a medida da impedância. A área do corpo de prova exposta à solução foi de, aproximadamente, 11,2 cm^2. Em cada amostra foram criadas duas células, permitindo que os ensaios fossem realizados em duplicata.

Durante as medições, as placas foram dispostas dentro de uma gaiola de Faraday para minimizar o efeito de possíveis perturbações externas no resultado do ensaio, funcionando como uma barreira contra campos elétricos e magnéticos indesejáveis. A Figura 25 ilustra a célula eletroquímica usada nas medidas de impedância eletroquímica.

Figura 25: Célula eletroquímica montada em uma das amostras pintadas com EFP para o ensaio de impedância eletroquímica. Placa disposta dentro da gaiola de Faraday (produção do próprio autor).

O equipamento empregado para efetuar as medições de impedância foi o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N, da Metrohm. A faixa de frequência usada foi de 100 kHz a 10 mHz, com sinal senoidal tendo uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms).

O monitoramento da impedância com o tempo de imersão teve a duração total de 238 dias, iniciando com periodicidade diária e evoluindo para quinzenal com o aumento do tempo

de ensaio. Após os ensaios de impedância, as amostras também foram inspecionadas visualmente quanto à degradação do revestimento (grau de empolamento e grau de corrosão).

Os diagramas de impedância estão apresentados no Capítulo 4 na representação de Nyquist e Bode.

3.4.2.2 **Monitoramento do Potencial e da Corrente**

A evolução da corrosão e da perda das propriedades dos revestimentos em um aço pintado pode ser identificada com o auxílio de medidas de potencial e de corrente do sistema em estudo.

Durante os ensaios acelerados de corrosão e de impedância eletroquímica, foram feitas medidas de potencial e, em alguns casos, da corrente existente no sistema avaliado. As medidas de potencial de corrosão ou de potencial de circuito aberto foram obtidas nos ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5% sem proteção catódica, de imersão-emersão alternada em NaCl 3,5% e nos ensaios de impedância. No ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5 % com proteção catódica e no descolamento catódico foram monitorados os valores dos potenciais estabelecidos nos ensaios.

No ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica, foi feita a medição da corrente efetivamente necessária para conferir proteção catódica à placa revestida com incisão. Desta forma, foi possível comparar, quantitativamente, a demanda da corrente de proteção catódica entre os diferentes sistemas de *primers* e para os três tipos de preparação da superfície.

3.4.3 **Avaliação do desempenho dos revestimentos**

A avaliação do desempenho dos sistemas de *primers*, nos ensaios que dizem respeito à resistência à corrosão, foi realizada através de técnicas convencionais baseadas nas normas ISO 4628-2 (ISO, 2003), ISO 4628-3 (ISO, 2016), ISO 4628-4 (ISO, 2003) e ISO 4628-8 (ISO, 2012). Além destas normas, foi utilizada a metodologia da norma ASTM D 4541-A4 (*PosiTest AT-A*®) (ASTM, 2009) para a avaliação da aderência dos revestimentos e o procedimento de remoção do revestimento em uma área da amostra para verificação da existência de corrosão na superfície metálica. Para corrosão no substrato, a classificação foi dada com base na ASTM D610 (ASTM, 2008). Para facilitar o entendimento dos resultados

obtidos, a seguir serão apresentadas informações gerais a respeito dos parâmetros de avaliação de desempenho dos revestimentos.

3.4.3.1 **Grau de empolamento**

O empolamento foi avaliado com base na norma ISO 4628-2 (ISO, 2003), que utiliza padrões fotográficos para medir o grau de empolamento das amostras. De acordo com a referida norma, a avaliação do empolamento é feita considerando dois parâmetros: o tamanho e a frequência (também denominada quantidade ou densidade) das bolhas presentes no revestimento. Com relação à frequência, esta pode variar do grau 2 (dois) até o 5 (cinco), sendo que 2 corresponde ao grau menos intenso de bolhas (menor quantidade) e 5 o grau de maior intensidade. Quanto ao tamanho, este pode variar desde S2 (diâmetro menor) até S5 (diâmetro maior). A seguir, são apresentados alguns exemplos de avaliação de empolamento.

Exemplos:

– Empolamento 3 (S2): empolamento de frequência 3 e tamanho de bolhas 2; e

– Empolamento 5 (S3): empolamento de frequência 5 e tamanho de bolhas 3.

3.4.3.2 **Grau de corrosão**

A avaliação do grau de corrosão sobre os revestimentos foi realizada de acordo com a norma ISO 4628-3 (ISO, 2016). Conforme estabelecido na referida norma, o grau de corrosão é determinado em função do percentual de área com corrosão (ver Tabela 2). Neste sentido, os graus podem variar desde Ri 0 (0 % de área corroída) até Ri 5 (40 % a 50 % de área corroída).

A classificação do grau de corrosão no substrato após a remoção das tintas baseou-se na norma ASTM D 610 (ASTM, 2008), que também utiliza padrões fotográficos. A classificação é feita de 0 a 10, sendo que zero representa uma superfície completamente oxidada e dez nenhum vestígio de corrosão no substrato, conforme apresentado na Tabela 1. Esta norma foi escolhida para classificar a corrosão do substrato após a retirada do revestimento por apresentar o tipo de distribuição da corrosão além do percentual de área corroída.

3.4.3.3 **Grau de fendimento**

A avaliação do grau de fendimento foi feita com base na norma ISO 4628-4 (ISO, 2003), a qual leva em consideração a quantidade (intensidade) e a largura (tamanho) das

fissuras, bem como a profundidade das mesmas. No que diz respeito à quantidade, de acordo com os padrões fotográficos da norma, esta pode variar de 0 (zero) até 5 (cinco), sendo este último grau correspondente ao mais intenso. Quanto à largura, esta pode variar de 0 (zero) até 5 (cinco), sendo que este último grau aplica-se para fissuras com largura superior a 1 mm. No que diz respeito à profundidade, ela é avaliada da seguinte forma:

– Tipo **a**: fissuras que atingem somente, de forma superficial, a tinta de acabamento;

– Tipo **b**: fissuras que penetram em toda tinta de acabamento e deixam visíveis as camadas inferiores; e

– Tipo **c**: fissuras que penetram em todo o revestimento e atingem o substrato.

Os resultados são expressos como nos seguintes exemplos:

– Fendimento 2(S3)b: quantidade 2 e tamanho de fissura 3, com profundidade do tipo **b**; e

– Fendimento 4(S2)c: quantidade 4 e tamanho de fissura 2, com profundidade do tipo **c**.

3.4.3.4 Avanço de corrosão e de delaminação na região da incisão

A avaliação do avanço permitiu verificar a resistência do revestimento ao avanço da corrosão no caso de ocorrência de dano mecânico, assim como a influência da preparação de superfície neste parâmetro. Essa análise foi realizada com base na norma ISO 4628-8 (ISO, 2012).

Após os ensaios acelerados de corrosão que tinham amostras com incisão, a tinta não aderente ao redor da incisão foi removida com o auxílio de um estilete. A norma ISO 4628-8 (ISO, 2012) admite uma distinção entre a extensão de área corroída e delaminada a partir da incisão. Além disso, apresenta duas formas de quantificar o avanço:

– Utilizando padrões fotográficos na escala de 1 a 5, sendo 1 o menor grau de corrosão e delaminação, e 5 o maior grau; e

– Realizando um procedimento de cálculo baseado na quantificação da área ou na extensão linear do avanço. De acordo com a norma, este procedimento é preferível em relação ao baseado em padrões fotográficos.

Nesta dissertação, optou-se por calcular apenas a área delaminada para representar a área do avanço de corrosão e delaminação nos corpos de prova, uma vez que a tendência é que a área delaminada do substrato metálico apresente corrosão com o aumento do tempo de exposição das placas ao meio corrosivo, devido à permeação dos agentes corrosivos na interface tinta/substrato. Além disso, foi empregado o procedimento de cálculo baseado na

extensão linear do avanço para quantificar a região com avanço de corrosão e delaminação, de modo a obter uma comparação mais precisa entre os resultados dos diferentes revestimentos e preparações de superfície. Para efetuar a medida da extensão linear, foi empregado um paquímetro Mitutoyo, com precisão de 0,05 mm.

O cálculo do avanço de corrosão e delaminação (em milímetros) a partir da região da incisão e sob o revestimento podem ser calculados pela seguinte fórmula, baseada na ISO 4628-8 (ISO, 2012):

$$Avanço\ de\ corrosão\ e\ delaminação = (d - w) \div 2 \qquad (22)$$

onde $\boldsymbol{d}$ é o valor médio (em milímetros) correspondente à largura total do avanço ou degradação na região da incisão sob o revestimento por pintura e $\boldsymbol{w}$ é a largura original da incisão (em milímetros).

3.4.3.5 **Ensaios de aderência**

No presente estudo, a avaliação da adesão dos revestimentos por pintura foi realizada com base no método da ASTM D4541 (ASTM, 2009), que consiste, basicamente, em determinar a resistência do revestimento a um esforço de tração. Essa análise foi efetuada nas seguintes ocasiões:

– Antes dos ensaios de corrosão, de modo a obter uma referência de amostras que não sofreram um ataque corrosivo (condição inicial);

– Em inspeção intermediária e final das amostras submetidas ao ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com e sem proteção catódica; e

– Após a finalização do ensaio de névoa salina em amostras sem incisão.

Os objetivos deste ensaio foram: verificar quais métodos de preparação de superfície que possibilitam obter uma melhor adesão dos revestimentos, observar qual revestimento por pintura mantém melhor adesão quando submetido ao meio corrosivo e verificar a influência da proteção catódica na adesão da película de tinta.

Para execução do ensaio, a superfície dos revestimentos foi seca, levemente lixada e limpa com uma trincha macia e com álcool etílico grau P.A. Em seguida, os carretéis de alumínio foram fixados à superfície pintada e lixada por meio do adesivo epóxi bicomponente DP 460, da empresa 3M. Após a cura deste adesivo, o corpo de prova foi submetido a um esforço de tração no equipamento *PosiTest AT-A®*, fabricante Defelsko, que corresponde ao tipo A4 da norma ASTM D4541 (ASTM, 2009). Os resultados são expressos em MPa. Na maioria dos casos, foram feitas três medidas de aderência em cada amostra (em poucas

amostras foram feitas duas medidas por placa). Além dos valores da tensão de ruptura, também se avaliou a natureza da falha de aderência, conforme a ilustração da Figura 26 e a Tabela 12 , baseada no caso de um esquema de pintura com duas demãos de tinta (B e C). A descrição das naturezas de falha está detalhada na Tabela 12.

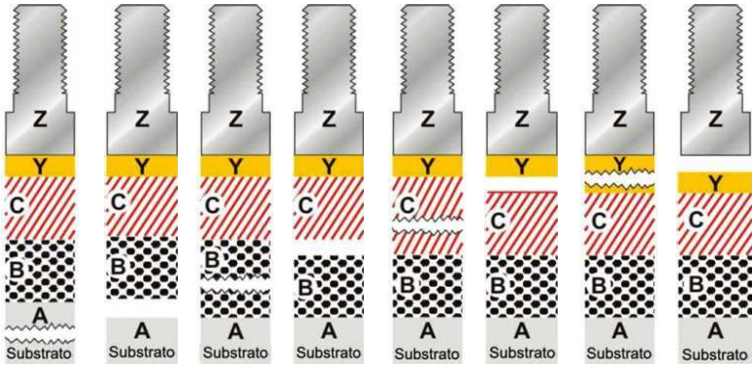


Figura 26: Tipos de falhas de aderência para um esquema de pintura com duas demãos (B e C), sendo Y o adesivo usado para fixação dos carretéis na pintura (adaptado de PETROBRAS, 2016).

Tabela 12: Descrição das falhas de aderência com base na Figura 26 (adaptado de PETROBRAS, 2016).

Classificação	Natureza da Falha de Aderência
A	Falha coesiva do substrato
A/B	Falha adesiva entre o substrato e a primeira camada do revestimento
B	Falha coesiva da camada B
B/C	Falha adesiva entre as camadas B e C
C	Falha coesiva da camada C
C/Y	Falha adesiva entre a última camada de tinta e o adesivo
Y	Falha coesiva do adesivo
Y/Z	Falha adesiva entre o adesivo e o carretel (*dolly*)

3.4.3.6 Avaliação da presença de corrosão na superfície metálica

A presença da corrosão na interface substrato metálico/película de tinta pode ser observada pela técnica de MEV, conforme exposto no item 3.2.3, ou pela avaliação visual do substrato após a remoção da tinta pelo emprego de um removedor a base de fenol e cloreto de metileno. A possibilidade de remoção da pintura é dada na ISO 2812-2 (ISO, 2007) como umas das possíveis formas de inspeção dos corpos de prova após o término do ensaio de

imersão. Os seguintes corpos de prova tiveram uma parte da superfície metálica exposta com auxílio do removedor de tintas:

– Amostras retiradas do ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica para inspeção intermediária;

– Amostras removidas do ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com e sem proteção catódica para inspeção final; e

– Amostras sem incisão retiradas do ensaio de névoa salina para inspeção final.

3.5 COMPARATIVO ENTRE AS RECOMENDAÇÕES DA ISO 20340 E OS PROCEDIMENTOS ADOTADOS NA DISSERTAÇÃO

A Tabela 13 resume os testes de qualificação e os métodos de avaliação previstos na ISO 20340 (ISO, 2009) e os que foram realizados no presente estudo.

Tabela 13: Testes de qualificação e métodos de avaliação das amostras pintadas: comparação entre os procedimentos descritos na ISO 20340 e os efetuados nesta dissertação (produção do próprio autor).

Testes de qualificação		
Teste	***ISO 20340***	***Presente estudo***
Ensaio cíclico	Procedimento descrito na ISO 20340. Recomendado para tintas aplicadas em ambiente com categoria C5-M (atmosfera marinha) e C5-M/Im2 (zona de variação de maré e de respingo). Não indicado para imersão (Im2).	Foi efetuado apenas o ensaio de névoa salina (ASTM B117).
Descolamento catódico	Conforme ISO 15711.	Baseado na ASTM G8, método B.
Imersão em água do mar	Conforme ISO 2812-2.	Baseado na ISO 2812-2, com solução de NaCl 3,5%.
Imersão-emersão alternada	Não aplicável.	Baseado no método CEBELCOR.
Métodos de avaliação dos corpos de prova[1]		
Métodos de avaliação	***ISO 20340***	***Presente estudo***
Aderência (pull-off test)	Conforme ISO 4624.	Baseada na ASTM D 4541
Avaliação da degradação do revestimento	Conforme ISO 4628-2 (empolamento), ISO 4628-3 (corrosão), ISO 4628-4 (fendimento), ISO 4628-5 (descascamento) e ISO 4628-6 (gizamento).	Baseada na ISO 4628-2 (empolamento), ISO 4628-3 (corrosão) e ISO 4628-4 (fendimento)[2].
Avanço da corrosão na região da incisão	Procedimento descrito na ISO 20340.	Baseado na ISO 4628-8.

Descolamento catódico	Procedimento descrito na ISO 20340 e na ISO 15711.	Baseado na ASTM G8, método B.
Avaliação da corrosão na interface metal/tinta	Não aplicável.	Pelo método de MEV/EDS e visualmente pela remoção da tinta.

1. Avaliação efetuada após os testes de qualificação, com exceção para a aderência, que deve ser avaliada antes e após estes testes.

2. A degradação do revestimento neste trabalho foi avaliada apenas quanto ao grau de corrosão, de empolamento e de fendimento. Não foram observados outros tipos de degradação nas placas durante os ensaios.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DO SUBSTRATO SUBMETIDO A DIFERENTES PREPARAÇÕES DE SUPERFÍCIE

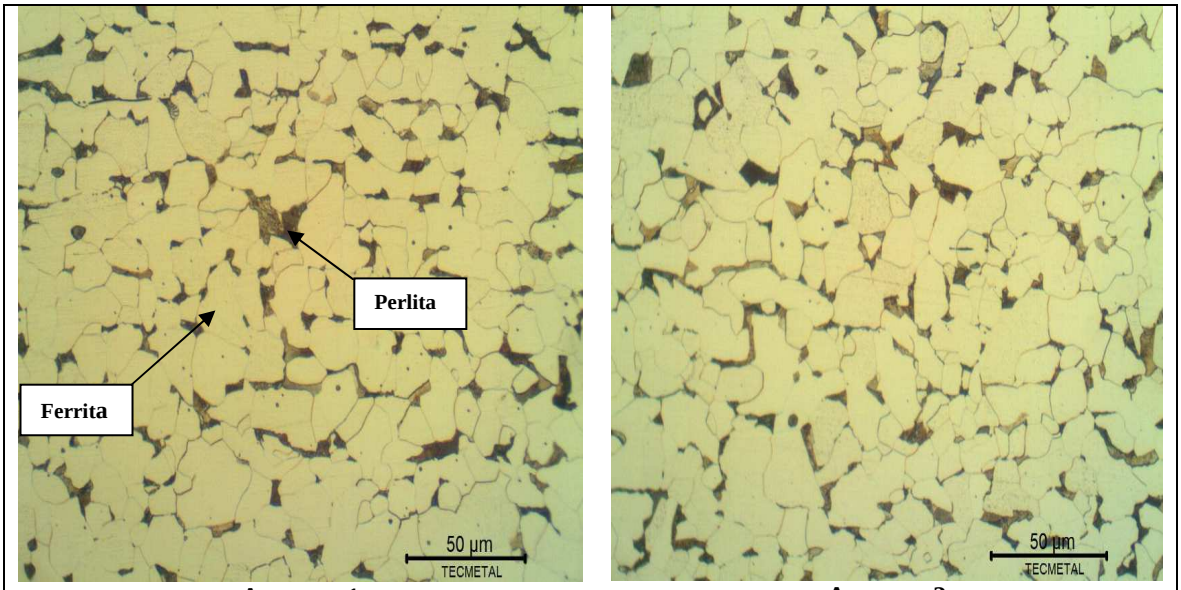
4.1.1 **Análise química do substrato**

O resultado da análise química do substrato de dois corpos de prova, selecionados aleatoriamente no grupo de placas adquiridas, está apresentada na Tabela 14.

Tabela 14: Composição química do aço utilizado como substrato nos corpos de prova.

Elemento	Carbono	Manganês	Fósforo	Enxofre
Amostra 1 – Teor (% em massa)	0,133	0,630	0,011	0,015
Amostra 2 – Teor (% em massa)	0,132	0,640	0,011	0,016

Os valores observados na Tabela 14 correspondem à composição do aço-carbono AISI 1016 (ASM INTERNATIONAL, 1993). Na Figura 27 são apresentadas as micrografias obtidas do ensaio metalográfico das duas amostras apresentadas na Tabela 14.



Amostra 1 **Amostra 2**

Figura 27: Microestrutura de duas amostras do aço-carbono AISI 1016 utilizado como substrato.

As micrografias mostram a microestrutura do material, que apresenta diferentes fases. Na Figura 27, observa-se uma microestrutura de um aço de baixo teor de carbono, onde está presente a ferrita (fase primária α) e a perlita (microestrutura formada pela mistura das fases ferrita e cementita).

4.1.2 **Perfil de rugosidade**

O perfil de rugosidade foi medido no início e no final de cada processo de preparação da superfície, em amostras selecionadas aleatoriamente dentro de cada grupo de preparação, e está apresentado graficamente na Figura 28. A fim de facilitar a discussão dos resultados, os corpos de prova serão referenciados pela seguinte identificação quanto ao método de preparação de superfície: JS Sa 2 ½ = jateamento abrasivo seco ao grau Sa 2 ½; JU Sa 2 ½ = jateamento abrasivo úmido ao grau Sa 2 ½; e SP 11 = tratamento mecânico ao grau de limpeza SSPC SP 11.

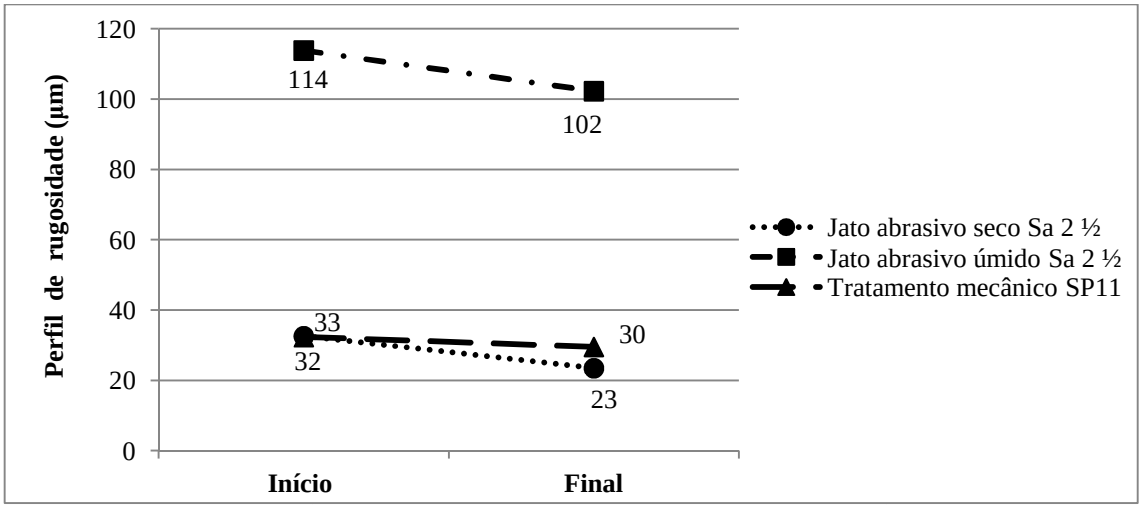


Figura 28: Perfil de rugosidade de placas submetidas a diferentes preparações de superfície. Medição efetuada no início e no final de cada processo de preparação.

As placas submetidas ao JU Sa 2 ½ apresentaram um perfil de rugosidade maior que aqueles das demais preparações de superfície, seguido do SP 11 e do JS Sa 2 ½. Durante o JU Sa 2 ½, diferentemente das demais preparações de superfície, não foi efetuado reaproveitamento do abrasivo à medida que se efetuava a limpeza das placas neste processo. Desta forma, a variação no perfil de rugosidade observada no JU Sa 2 ½ pode ser atribuída à variação da granulometria (tamanho das partículas) da escória de cobre empregada no processo – segundo o Certificado de Qualidade do fabricante da escória de cobre, 97% dela

ficava retida na peneira de 7 mesh (abertura de 2,83 mm) a 35 mesh (abertura de 0,50 mm), havendo assim partículas com uma ampla faixa de diâmetro.

No geral, ocorreu o decréscimo da rugosidade ao longo do processo de limpeza. A diminuição dos perfis com o aumento do tempo de jateamento também foi observada por Nascimento (2012), conforme citado no Capítulo 2. Além disso, dentre os abrasivos avaliados por este autor, a alumina foi a que gerou o menor perfil de rugosidade e o maior consumo de abrasivo por área jateada devido à sua maior fragmentação pelo impacto com o substrato. Tal resultado está de acordo com o obtido neste trabalho, pois o abrasivo empregado no JS Sa 2 ½ (óxido de alumínio ALO N40) possui uma composição semelhante a da alumina, conforme observado na Tabela 15, atestando assim o seu menor desempenho na obtenção de um alto perfil de rugosidade quando comparada a outros abrasivos.

Tabela 15: Composição química do óxido de alumínio ALO N40 usado no jateamento abrasivo seco ao grau Sa 2 ½ (adaptado de Anco Blast Equipamentos e Serviços LTDA., 2016).

Composição Química		
Componente	**Descritivo**	**(%) em massa**
Al_2O_3	Óxido de alumínio	89,0%
Fe_2O_3	Óxido férrico	3,50%
TiO_2	Dióxido de titânio	3,50%
SiO_2	Dióxido de silício	3,50%

No caso da preparação de superfície SP 11, houve necessidade de substituição das cerdas do equipamento durante a preparação. Isto decorre de uma característica da ferramenta usada: inicialmente, as cerdas novas da escova rotativa imprimem uma maior rugosidade na superfície metálica; à medida que a escova é utilizada, suas cerdas se desgastam pelo atrito com o aço-carbono, até o momento em que se precisa substituir a escova para voltar a criar o perfil de rugosidade desejado.

Além disso, durante o uso da escova rotativa é necessário garantir uma boa condução por parte do operador para criar uma rugosidade adequada na superfície e evitar o seu polimento ou mesmo o desgaste prematuro das cerdas. Outro aspecto importante é que, apesar de ter dado à superfície das placas uma rugosidade maior que àquela obtida no JS Sa 2 ½, o uso desta ferramenta mecânica apresentou o menor rendimento (tempo necessário para realizar a preparação de superfície por área tratada) quando comparada às demais formas de limpeza, conforme exposto no item 2.2.2.1. Portanto, há um fator humano importante que influencia na qualidade da preparação da superfície SP 11, provavelmente em maior grau que

para o JU Sa 2 ½ e JS Sa 2 ½, que dão uma maior produtividade e permitem ao operador manter uma melhor posição mais ergonômica durante o serviço.

4.1.3 Teor de sais solúveis

O teor de sais solúveis (cloretos, sulfatos e nitratos) na superfície das amostras, após cada preparação de superfície, foi obtido conforme o procedimento do item 3.2.2 e está apresentado na Tabela 16.

Tabela 16: Teor de sais solúveis remanescentes nos substratos metálicos após a realização das preparações de superfície.

Preparação de superfície	Teor de cloreto (mg/m^2)[1]	Teor de sulfato (mg/m^2)[1]	Teor de nitrato (mg/m^2)[1]	Teor total de sais solúveis (mg/m^2)[1]
JS Sa 2 ½	8,4 ± 0,9	12,4 ± 3,8	2,1 ± 0,8	23,0 ± 5,5
JU Sa 2 ½	10,3 ± 3,5	53,6 ± 29,7	1,4 ± 1,3	65,3 ± 34,5
SP 11	8,7 ± 5,8	7,2 ± 4,1	2,1 ± 1,0	18,0 ± 11,0

1. Valores expressos em termos de média aritmética e desvio padrão.

Analisando a Tabela 16, nota-se que os menores teores de cloreto foram obtidos para o JS Sa 2 ½, enquanto o menor teor de sulfato foi obtido no SP 11 e o menor teor de nitrato ocorreu para o JU Sa 2 ½. Considerando a contaminação total por sais solúveis, tem-se o seguinte resultado em ordem crescente de contaminação por sais solúveis: SP 11 < JS Sa 2 ½ < JU Sa 2 ½. Este resultado não está de acordo com aqueles geralmente reportados na literatura, conforme abordado no item 2.2.2.2 do presente estudo, onde se observa uma maior extração de sais solúveis em superfícies submetidas ao jato abrasivo úmido, seguido do jato abrasivo seco e do tratamento mecânico (ver Tabela 4). Tal fato pode estar associado com possíveis contaminações das placas durante as suas preparações de superfície. Os maiores teores de cloreto e de sulfato no JU Sa 2 ½ podem estar associados com a forma como foi realizada a preparação de superfície dentro de um dique seco ao lado do mar. As placas foram fixadas na parte superior de um suporte de alumínio, com aproximadamente 10 cm de espessura, que foi colocado no solo para suportar a alta pressão do JU Sa 2 ½, conforme ilustrado na Figura 29. Cabe ressaltar que as amostras não foram dispostas diretamente no solo do dique, pois ficavam sobre o suporte, a cerca de 10 cm do chão do dique. Posteriormente, o suporte foi erguido e procedeu-se a lavagem com água doce despressurizada (baldeação) dos corpos de prova. Provavelmente, houve contaminação das

amostras com cloretos e sulfatos existentes no piso do dique, pela dispersão dos sais do solo ao serem atingidos pela água com abrasivo a alta pressão. Além disso, a água doce empregada no JU Sa 2 ½ foi fornecida pelo sistema de abastecimento de água da Concessionária Águas de Niterói, que reportou em seu relatório (ÁGUA DE NITERÓI) uma quantidade de cloro residual na água de 1,78 mg/L.

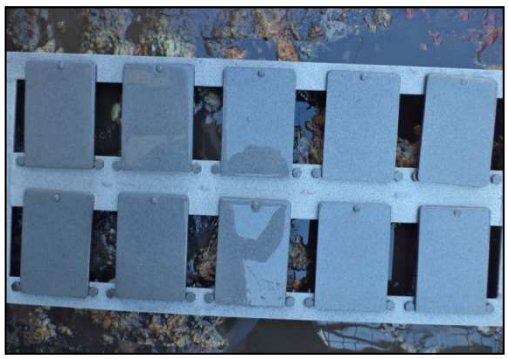


Figura 29: Aparato montado para fixação e suporte das placas durante jateamento abrasivo úmido ao grau Sa 2 ½.

Há outro aspecto que pode ter contribuído para a maior contaminação por sulfatos das amostras submetidas ao JU Sa 2 ½. Tal contaminação pode ser atribuída também ao resíduo do abrasivo remanescente na placa (a escória de cobre empregada no jato úmido tinha cerca de 1% de sulfato de cobre (ANCO BLAST, 2016)). Contudo, considerando os estudos reportados por Morcillo (1999), é possível afirmar que, para a espessura de filme seco empregada neste estudo (cerca de 250 μm), um teor de sulfato igual a 53,6 $mg.m^{-2}$ ainda está bastante distante dos níveis de contaminação onde se observa uma antecipação considerável da deterioração do sistema de pintura aplicado (ver item 2.2). Ademais, cabe ressaltar que os valores dos teores de cloreto obtidos na Tabela 16 são inferiores aos limites estabelecidos nas normas nacionais e internacionais apresentados na Tabela 3.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) em corpos de prova não ensaiados

As imagens obtidas por MEV da seção transversal de amostras com pintura, que demonstram a condição inicial dos corpos de prova não ensaiados e estão apresentadas na Figura 30. A resina identificada nas imagens foi o produto usado para o embutimento das amostras.

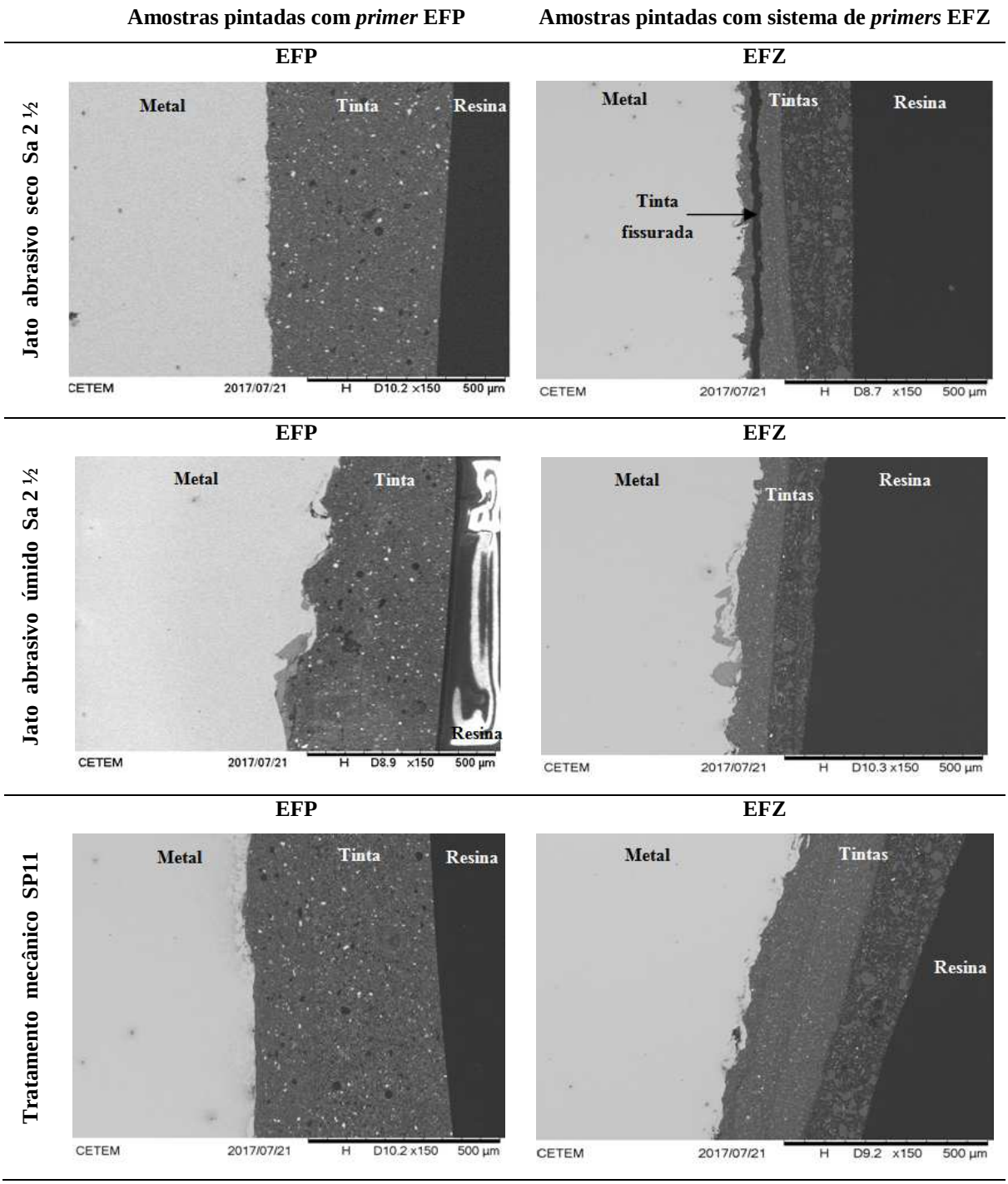


Figura 30: Imagens da MEV na seção transversal das placas submetidas a diferentes preparações de superfície e pintadas com *primers* EFP e EFZ – condição inicial.

As imagens apresentadas anteriormente permitem observar o perfil de rugosidade e a eficiência da limpeza dos substratos. No que se refere à rugosidade, nota-se que as amostras apresentam, visualmente, o seguinte resultado em ordem decrescente de ancoragem: JU Sa 2

½ > SP 11 > JS Sa 2 ½. Este resultado está de acordo com os valores do perfil de rugosidade obtidos na medição com o rugosímetro, apresentada no item 4.1.2.

Também é possível observar nas imagens que as amostras preparadas com JU Sa 2 ½ possuem vales mais profundos, para ambos os sistemas de *primers*. Este fato contribui para melhor ancoragem da tinta, devido ao componente mecânico na aderência (maior rugosidade, maior ancoramento) e à criação de mais sítios quimicamente ativos em decorrência do processo que cria rugosidade, conforme abordado no item 2.3.2.

Em termos de limpeza do substrato, visualmente as imagens da Figura 30 não permitem identificar a presença de sujidades ou de camadas de óxidos remanescentes na interface metal/tinta, para a resolução empregada. Alguns trabalhos na literatura, como o de Appleman (2002) e o de Amorim et al. (2016) reportam a qualidade da limpeza do jato abrasivo úmido, do jato abrasivo seco e/ou do tratamento mecânico SP 11 e demonstram que, dentre estas preparações, o SP 11 é o menos eficiente na remoção dos contaminantes que aceleram a corrosão.

As imagens da Figura 31 ilustram o aspecto visual das placas após cada preparação de superfície. Nesta Figura, as superfícies apresentam-se sem contaminações visíveis ao olho nu. No caso do JU Sa 2 ½, algum tempo depois da limpeza foi observado um *flash rust* leve nas amostras, que não evoluiu devido à realização da pintura das placas logo em seguida.

Jato abrasivo seco ao grau Sa 2 ½	**Jato abrasivo úmido ao grau Sa 2 ½**	**Tratamento mecânico ao grau SP 11**

Figura 31: Aspecto visual das placas de aço-carbono após as preparações das superfícies.

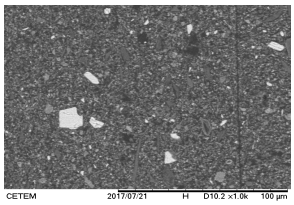
No que se refere aos revestimentos, verifica-se na Figura 30 que as camadas de tinta dos sistemas de *primers* EFP e EFZ estão homogêneas e sem porosidades. Os pigmentos da tinta EFP e da 1ª demão do sistema EFZ são, na maioria, esféricos. No caso da tinta da 2ª demão do sistema EFZ, os pigmentos são maiores e de formatos variados.

A técnica de EDS foi empregada para identificar os principais elementos químicos presentes nas tintas e na interface metal/película. Como não foram observados óxidos nesta interface ou sujidades, estão apresentados na Figura 32 apenas os espectros de EDS das tintas dos sistemas de primers EFP e EFZ.

Tinta: **EFP**

MEV e EDS das tintas

(a) Imagem de MEV do local analisado por EDS.

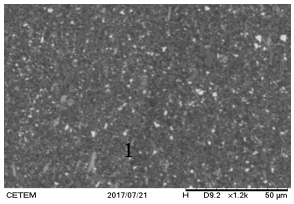


(b) Composição dada pelo espectro de EDS para a imagem acima.

Elemento	C	O	Fe	Ti	Si	Al	Na	Mg	**Total**
% em massa	41,1	25,8	25,6	2,8	2,6	1,3	0,5	0,3	**100**

Tinta: **EFZ 1ª demão**

(a) Imagem de MEV do local analisado por EDS.

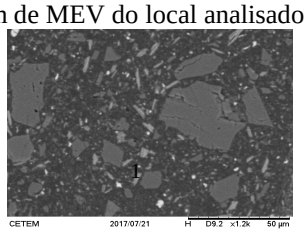


(b) Composição dada pelo espectro de EDS para a imagem acima.

Elemento	C	O	Fe	Ba	Si	Mg	Ca	Zn	P	Al	**Total**
% em massa	36	28	10,3	6,8	4,7	4,3	4,1	3,5	1,5	0,7	**100**

Tinta: **EFZ 2ª demão**

(a) Imagem de MEV do local analisado por EDS.



(b) Composição dada pelo espectro de EDS para a imagem acima.

Elemento	C	O	Ca	Zn	Mg	Ti	Si	P	Fe	Na	Al	**Total**
% em massa	49,2	28,4	6	4,3	3,3	2,6	2,5	1,6	1	0,9	0,2	**100**

Figura 32: Composição e imagens de MEV das tintas dos sistemas EFP e EPZ.

Avaliando as composições dos espectros de EDS, é possível observar que a tinta EFP tem altos teores de ferro e oxigênio, que estão associados à pigmentação com magnetita. No caso dos dois *primers* do sistema EFZ, foi identificado em ambos o fósforo e o zinco, o que indica a pigmentação destas tintas com o fosfato de zinco, conforme descrito na ficha técnica do fabricante destes produtos. Os demais elementos químicos identificados nas tintas estão relacionados com os demais componentes das suas formulações (carbono presente na cadeia molecular das resinas, titânio existente nos componentes opacificantes das tintas, dentre outros).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS POR FTIR

Os espectros da análise de FTIR dos componentes “A” e “B” das tintas dos sistemas de *primers* EFP e EFZ estão apresentados na Figura 33.

A interpretação de espectros oriundos de resinas poliméricas é usualmente difícil devido à presença simultânea de bandas pertencentes aos pigmentos e aditivos. Além disso, há bandas que podem ser suprimidas devido à sobreposição com outras bandas. A banda de absorção de certo grupo químico pode ser desviada por vários aspectos estruturais – atração de elétrons por um grupo vizinho, tensão angular, tensão de van der Waals, ligações de hidrogênio, etc. (MORRISON e BOYD, 2011). Desta forma, serão apresentados aqui os grupos funcionais que representam as características principais das tintas avaliadas. A Tabela 17 resume os principais picos observados nos espectros de FTIR da Figura 33 e os tipos de ligação aos quais foram atribuídos.

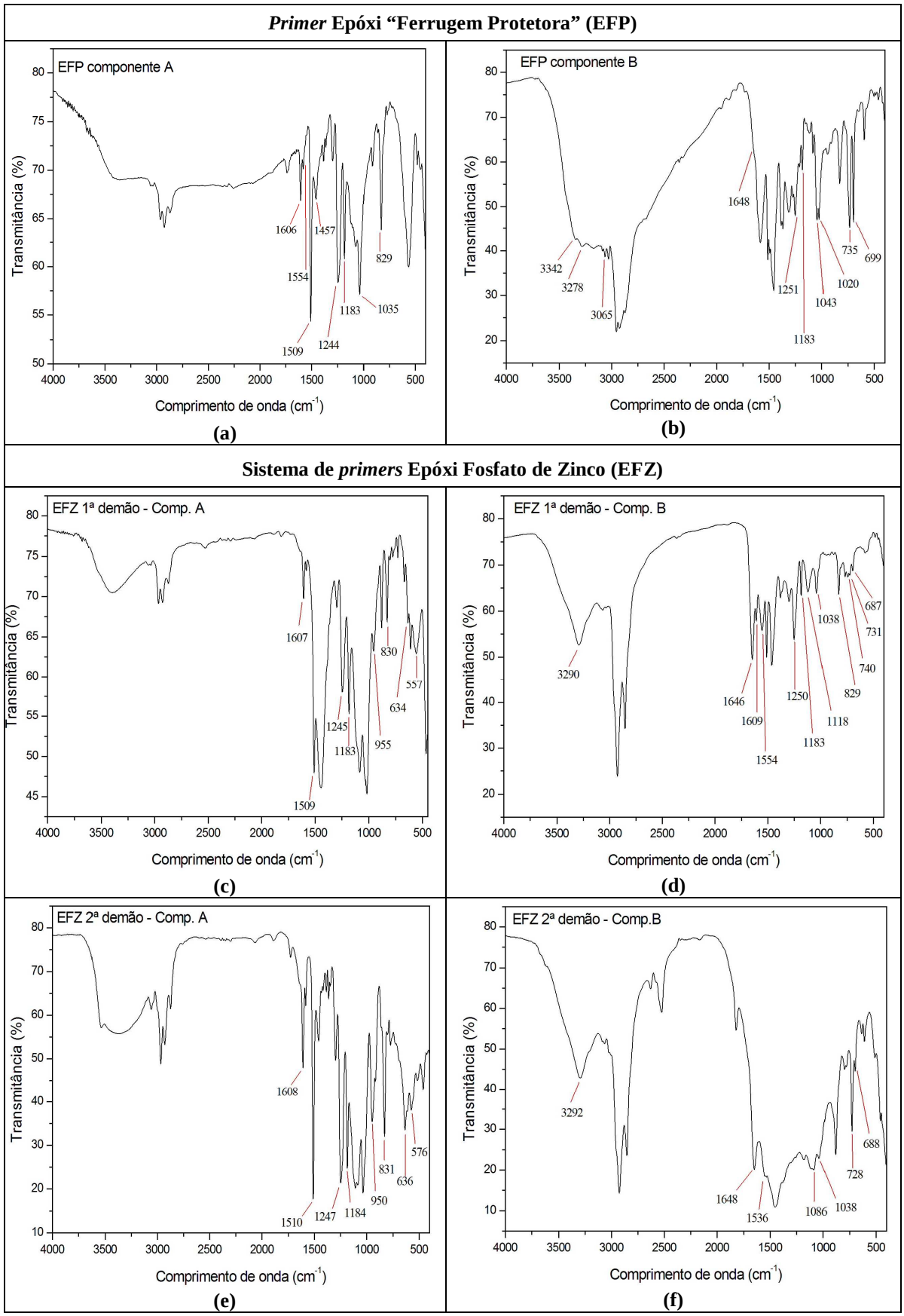


Figura 33: Espectros da análise de FTIR dos componentes A e B das tintas do sistema EFP e EFZ.

Tabela 17: Ligações químicas atribuídas aos picos de FTIR dos componentes A e B das tintas dos sistemas EFP e EFZ.

COMPONENTES "A"				
Grupos identificados	**Comprimento de onda (cm^{-1})**			**Atribuição de picos**
	EFP (Figura 33a)	EFZ (1ª demão) (Figura 33c)	EFZ (2ª demão) (Figura 33e)	
Epóxi e aminas	1509, 1606	1509, 1607	1510, 1608	Distensão de C=C (anéis aromáticos do grupo epóxi) (VASCONCELOS, 2004).
	1244	1245	1247	Distensão[1] de C–O (Ar C–O–C, grupo éter das resinas epóxi) (ARMELIN *et al.*, 2008).
	1183, 1244	1183, 1245	1184, 1247	Distensão de C–N de aminas aromáticas (MORRISON e BOYD, 2011).
	829	830	831	Flexão[1] da ligação C–H dos anéis aromáticos *p*-dissubstituídos (MORRISON e BOYD, 2011).
PAni	1457, 1554	–	–	Estiramento da ligação C=C do anel aromático dos grupos benzóide e quinóide[2] da PAni, respectivamente (SATHIYANARAYANAN, MUTHUKRISHNAN e VENKATACHARI, 2006) (VISAKH, PINA e FALLETTA, 2017).
	1035	–	–	Ligação S=O do ácido sulfônico usado como dopante da PAni (AMADO, 2006).
Fosfato de zinco	–	557	576	Modo vibracional assimétrico da ligação P–O (VASCONCELOS, 2004).
	–	634, 955	636, 950	Bandas do grupo fosfato (VASCONCELOS, 2004).
COMPONENTES "B"				
Grupos identificados	**Comprimento de onda (cm^{-1})**			**Atribuição de picos**
	EFP (Figura 33b)	EFZ (1ª demão) (Figura 33d)	EFZ (2ª demão) (Figura 33f)	
Amidas	–	3290	3292	Distensão de N–H de amida secundária (STUART, 2004).
	3065	–	–	Distensão de N–H de amida (STUART, 2004).
	1648	1646	1648	Distensão de C=O de amida (MORRISON e BOYD, 2011).
	–	1609	–	Flexão de N–H livre de amida primária (MORRISON e BOYD, 2011).
	–	1554	1536	Flexão de N–H e distensão de C–N de amida secundária (MORRISON e BOYD, 2011) (STUART, 2004).
	699,735	687, 731	688, 728	Modo vibracional balanço de N–H de amida secundária (STUART, 2004).

Aminas	3278, 3342	–	–	Distensão de N–H de amina primária (MORRISON e BOYD, 2011).
	1183, 1251	1183, 1250	–	Distensão de C–N de amina aromática (MORRISON e BOYD, 2011).
	1020, 1043	–	–	Distensão de C–N de amina alifática (MORRISON e BOYD, 2011).
	–	740 a 829	–	Flexão de N–H de amina primária (MORRISON e BOYD, 2011) (STUART, 2004).
Álcool	–	1038, 1118	1038, 1086	Distensão de C–O de álcool primário e secundário, respectivamente (MORRISON e BOYD, 2011).

1. Distensão refere-se à deformação axial da ligação em virtude da alteração do estado vibracional da molécula ao absorver a radiação na região do infravermelho. A vibração pode ser também do tipo flexão (deformação angular).

2. Quinóide refere-se à condição da molécula de PAni em que ela não possui átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio. Benzóide é o estado em que há hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio da molécula.

Os picos identificados em 1244 cm^{-1}, 1245 cm^{-1} e 1247 cm^{-1} nos espectros dos componentes “A” das tintas EPP e EFZ caracterizam a ligação C-O-C (éter), existente nas resinas epóxi ou em tintas com grupo estireno. Cabe ressaltar que o componente “A” das tintas possui resina, pigmentos, cargas e solventes. Também foram identificadas ligações associadas a anéis aromáticos, principalmente os *p*-dissubstituídos, comuns no bisfenol A empregado na fabricação das resinas epoxídicas.

Os picos em 1457 cm^{-1} e 1554 cm^{-1} do componente “A” da EFP (Figura 33a) são atribuídos ao estiramento das ligações C=C do anel aromático dos grupos benzóide e quinóide, respectivamente. Neste componente, também foi identificada a ligação C–N de aminas aromáticas em 1183 cm^{-1} e 1244 cm^{-1}. O pico em 1035 cm^{-1} corresponde às ligações S=O do ácido sulfônico empregado como dopante da PAni (provavelmente, o DBSA). Para melhor compreensão da abordagem, a Figura 34 mostra a estrutura química do DBSA e dos diferentes estados de oxidação que a PAni pode apresentar.

Tanto a leucoesmeraldina como a pernigranilina são não condutoras por natureza, enquanto o estado parcialmente dopado (sal de esmeraldina) é condutor (VISAKH, PINA e FALLETTA, 2017). Por isso, geralmente se mantém um balanço entre os grupos benzóide e quinóide no sal de esmeraldina de forma a alcançar o desempenho eletroativo requerido (VISAKH, PINA e FALLETTA, 2017). Observa-se que a intensidade do pico em 1457 cm^{-1} no espectro do componente “A” da EFP é muito maior que em 1554 cm^{-1}, indicando uma predominância do grupo benzóide na PAni existente no componente “A” da EFP. Não foi identificado um pico em torno de 1630 cm^{-1} no espectro deste componente, característico do grupo imina presente na esmeraldina (SCHAUER *et al.*, 1998). Cabe ressaltar que os

dopantes não reagem quimicamente com o polímero, ficando em uma vizinhança muito próxima da cadeia principal dele (VISAKH, PINA e FALLETTA, 2017).

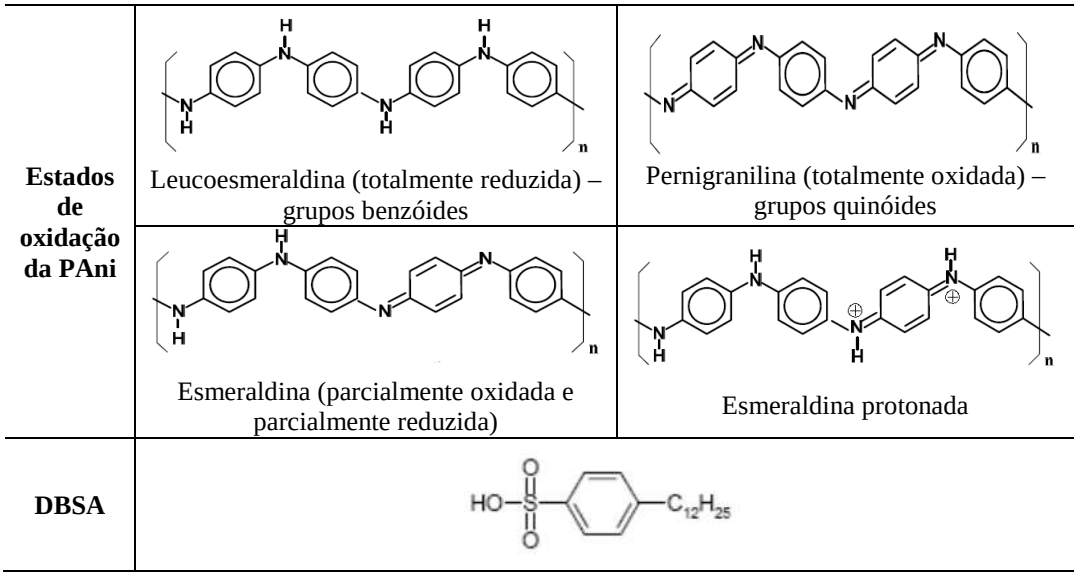


Figura 34: Estrutura química do DBSA e dos estados de oxidação da PAni (baseado em VISAKH, PINA e FALLETTA, 2017).

Vasconcelos (2004) apresenta no seu estudo o espectro de FTIR para o pigmento fosfato de zinco. Comparando o espectro do fosfato de zinco com aqueles dos componentes “A” das tintas do sistema EFZ, nota-se para a 1ª demão de tinta um pico em 567 cm^{-1}, sobreposta a uma banda em 557 cm^{-1}, e para a 2ª demão um pico em 576 cm^{-1}, que correspondem ao modo vibracional assimétrico da ligação P–O. Outras bandas do grupo fosfato, como a 634 e 955 cm^{-1} para a 1ª demão, e 636 e 950 cm^{-1} para a 2ª demão, estão presentes, atestando a presença do pigmento fosfato de zinco, conforme identificado na técnica de MEV/EDS. As bandas do grupo fosfato são mais intensas na tinta da 2ª demão do sistema EFZ do que na tinta da 1ª demão, indicando assim um maior percentual deste pigmento no componente “A” da tinta aplicada como 2ª demão.

Com relação aos componentes “B” das tintas, observa-se a presença de amidas nas tintas da 1ª (em 1646 cm^{-1}) e da 2ª (em 1648 cm^{-1}) demão do sistema EFZ. Não foi observado um pico nítido de distensão de C=O na tinta EFP, essencial para uma amida, pois este aparece sobreposto a outras bandas em 1648 cm^{-1} no espectro do seu componente “B”. Entretanto, foram observados picos nítidos de amida secundária na tinta EFP em 699 e 735 cm^{-1}, confirmando a presença de amidas neste componente.

A presença de aminas também foi identificada em alguns componentes “B” das tintas. A tinta EFP e a 1ª demão do sistema EFZ apresentaram distensão da ligação C–N de amina

aromática e, além disso, a tinta EFP demonstrou um dupleto de amina alifática em 1020 e 1043 cm^{-1}. Outros picos característicos da ligação N-H de aminas também foram identificados nos espectros dos componentes “B” destas tintas. Portanto, os componentes “B” das tintas EFP e 1ª demão do sistema de *primers* EFZ apresentam compostos com grupos amídicos e amínicos. Já o componente “B” da 2ª demão do sistema de primers EFZ possui basicamente componentes de cura com base em amidas.

Também foram observados picos de álcool primário e secundário nos componentes “B” das tintas do sistema de *primers* EFZ, provavelmente empregado como um dos solventes das resinas poliamídicas e poliamínicas.

4.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DOS REVESTIMENTOS

Serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios acelerados de corrosão e eletroquímicos a que foram submetidas as placas pintadas com os sistemas de *primers* EFP e EFZ, em suas diferentes condições de preparação de superfície.

4.3.1 **Ensaios acelerados de corrosão**

4.3.1.1 **Avaliação do grau de degradação do revestimento**

Durante os ensaios acelerados de corrosão (imersão em solução de NaCl 3,5% com e sem PC, imersão-emersão alternada em NaCl 3,5%, névoa salina e descolamento catódico), as amostras foram avaliadas segundo as normas ISO 4628-2 (ISO, 2003), ISO 4628-3 (ISO, 2016) e ISO 4628-4 (ISO, 2003), relativas ao grau de empolamento, grau de corrosão e grau de fendimento, respectivamente.

Na Figura 35 estão apresentadas a densidade e o tamanho das bolhas observadas em cada caso de preparação de superfície e sistema de *primers*, nos ensaios citados. Os valores apresentados representam a classificação média das amostras ensaiadas, avaliadas apenas no lado selecionado do corpo de prova.

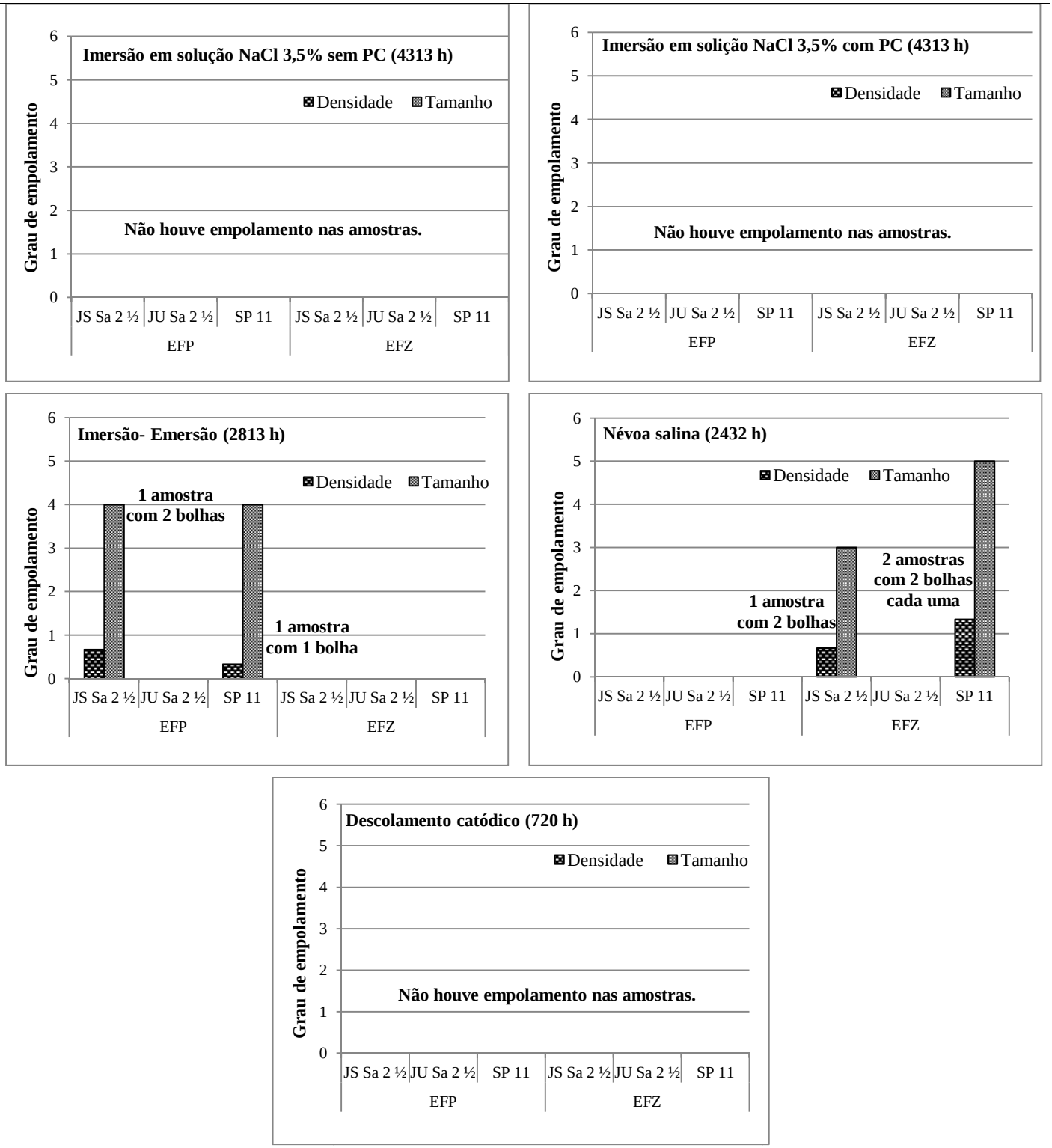


Figura 35: Classificação do grau de empolamento quanto à densidade e ao tamanho de bolhas no final dos ensaios acelerados de corrosão.

A Figura 35 elucida o fato de não ter sido observado empolamento na maioria dos corpos de prova dos ensaios acelerados. A névoa salina e a imersão-emersão mostraram-se como ensaios de maior agressividade aos revestimentos, mesmo com menor tempo de

duração. Vale salientar que, os ensaios de imersão com e sem proteção catódica foram realizados por tempo superior ao preconizado na norma ISO 20340 (ISO, 2009), que prevê a realização do ensaio de imersão por 4200 h (175 dias), no mínimo, conforme abordado no item 2.5.1.

Apesar de serem observadas bolhas apenas nas placas pintadas com EFP durante a imersão-emersão alternada, no ensaio de névoa salina foram identificadas bolhas apenas no sistema de *primers* EFZ, o que denota a necessidade de comparação dos resultados do grau de degradação com os demais critérios de avaliação dos revestimentos (avanço da corrosão e delaminação a partir da incisão, aderência, etc.). Além disso, em ambos os casos apenas para o JU Sa 2 ½ não houve empolamento, sendo assim a preparação de superfície com melhor desempenho. Tal fato pode ser atribuído à maior rugosidade da superfície obtida nesta preparação, que promove uma maior adesão da tinta ao substrato, dificultando seu descolamento da superfície metálica pela formação da bolha. Esta formação inicia quando há uma espécie solúvel em água na interface metal/tinta, que é dissolvida pela água que permeia o revestimento. Assim, se gera uma célula osmótica que separa uma solução de alta concentração (gotas submicroscópicas de material dissolvido) de uma solução de baixa concentração (solução onde a placa está imersa) (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). O gradiente de concentração gerado é a força motriz que leva mais água a permear a película de tinta. Isto acarreta em um aumento de pressão sob a película de tinta decorrente do crescimento do volume de água no local, o qual ocorre com o objetivo de diminuir a diferença de concentração entre as soluções separadas pela tinta (MORCILLO, 1999).

O grau de corrosão das amostras pintadas, sem a remoção dos revestimentos e após os ensaios acelerados de corrosão, está resumido na Tabela 18. De uma forma geral, não foi observado grau de corrosão considerável nos revestimentos por pintura, para as diferentes preparações de superfície, considerando o aspecto dos corpos de prova antes da remoção das películas de tinta. Quando foi identificada corrosão sobre o revestimento, estava associada à presença de poros nas películas de tinta. Os resultados classificados com o grau de corrosão Ri 0 referem-se aos casos em que não foi verificada corrosão nos poros das tintas. Já os denominados Ri 0/Ri 1 estão relacionados com o grupo de amostras onde se verificou corrosão nos poros, e remetem a um valor intermediário entre as classificações Ri 0 e Ri 1, uma vez que nenhum grupo de placas pintadas teve uma área corroída igual ou maior a 0,05 % da área total ensaiada, valor que é atribuído à classificação Ri 1.

Tabela 18: Classificação do grau de corrosão das amostras pintadas no final dos ensaios acelerados de corrosão, com base na ISO 4628-3 (ISO, 2016).

	EFP[2]			EFZ[2]		
	JS Sa 2 ½	**JU Sa 2 ½**	**SP 11**	**JS Sa 2 ½**	**JU Sa 2 ½**	**SP 11**
Imersão em solução NaCl 3,5% sem PC (4313 h)	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0/ Ri 1	Ri 0/ Ri 1	Ri 0/ Ri 1
Imersão em solução NaCl 3,5% com PC (4313 h)	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0/ Ri 1	Ri 0/ Ri 1	Ri 0/ Ri 1
Imersão-emersão alternada (2813 h)[1]	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0
Névoa salina (2432 h)[1]	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0
Descolamento catódico (720 h)[1]	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0

1. Nos corpos de prova destes ensaios foi observada corrosão apenas na região da incisão efetuada nos revestimentos, que deve ser avaliada como avanço de corrosão (item 4.3.1.2) e não como grau de corrosão, uma vez que as demais áreas da superfície pintada não apresentaram alterações.

2. As classificações Ri 0 e Ri 0/Ri 1 atribuídas às amostras segundo a ISO 4628-3, equivalem à classificação 10 e 9-P, respectivamente, ao utilizar o critério da ASTM D610.

Os poros observados nos revestimentos estão associados à retenção de solvente ou ar no filme de tinta e são característicos do método de aplicação por rolo. No sistema EFZ foram observados poros, em sua maioria, na tinta da 2ª demão. Apesar de algumas amostras apresentarem corrosão nos poros a partir do 30° dia de ensaio, a quantidade de corrosão aparente sobre o filme de tinta não evoluiu consideravelmente até o final dos testes. Cabe ressaltar que os efeitos decorrentes da presença de poros na película de tinta foram reduzidos pelo cuidado de se aplicar pelo menos duas passadas por demão de tinta durante a aplicação dos revestimentos por pintura. Não foram observados, em inspeção visual, poros com corrosão nas placas pintadas com EFP – a verificação era mais difícil em virtude da sua cor preta e do seu brilho.

Com relação ao grau de fendimento, em nenhum dos ensaios foram identificadas amostras com este defeito de pintura. Desta forma, a avaliação visual da degradação dos revestimentos submetidos à imersão em solução de NaCl 3,5% com e sem PC, através das normas ISO 4628-2 (ISO, 2003), ISO 4628-3 (ISO, 2016) e ISO 4628-4 (ISO, 2003), permitiu avaliar que o desempenho dos sistemas de *primers* com suas diferentes preparações de superfície foi equivalente nestes parâmetros.

4.3.1.2 **Avaliação da presença de corrosão na superfície metálica após ensaios acelerados de corrosão**

4.3.1.2.1 **Técnica de remoção do revestimento**

Após os ensaios acelerados de corrosão, foi efetuada a remoção de uma parte do revestimento para avaliação da presença de corrosão no substrato. As ilustrações destas áreas dos corpos de prova estão apresentadas nas Figuras 36 a 38. No caso dos ensaios de imersão com e sem PC, a remoção da película de tinta foi realizada em uma região do corpo de prova que abrangesse tanto a área imersa em solução como a não imersa. A cor vermelha presente nas amostras pintadas com EFZ corresponde à tinta da 1ª demão remanescente no substrato após o uso do removedor.

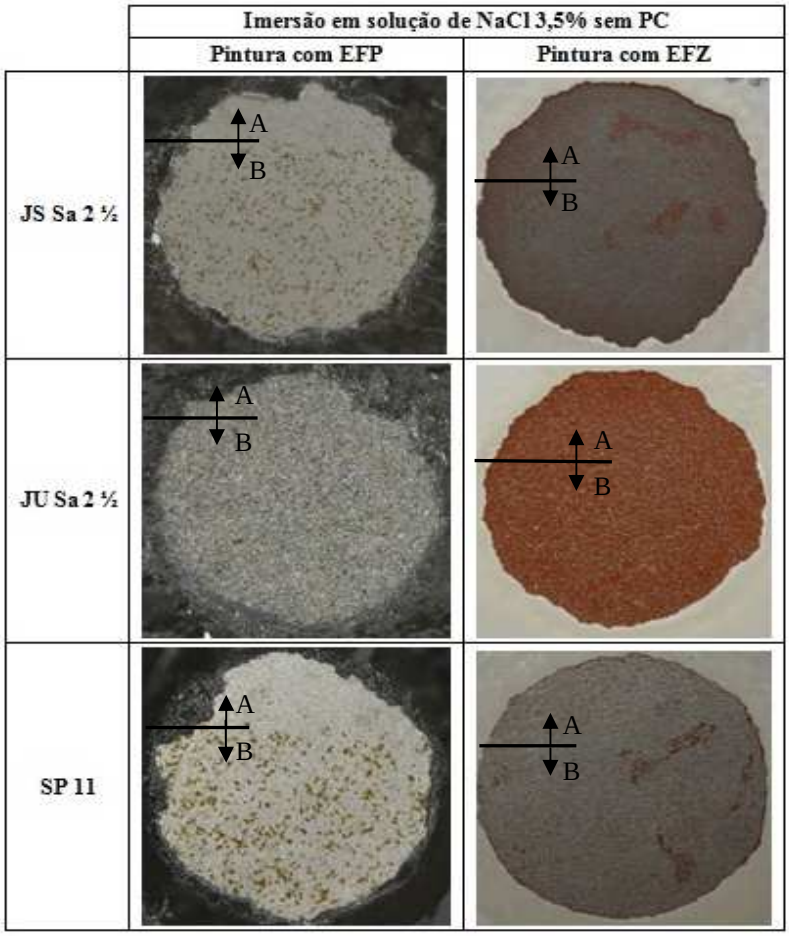


Figura 36: Ilustração do substrato dos corpos de prova após ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% sem proteção catódica. A = área da placa que ficou fora da solução e B = área da placa dentro da solução.

O aspecto visual do substrato das placas na Figura 36 demonstra corrosão principalmente no corpo de prova pintado com EFP e tratado por SP 11. Nas amostras pintadas com EFZ verificou-se pequeno grau de corrosão sob o revestimento. Além disso,

nota-se que na região das placas que ficava fora da solução (parte superior das imagens, indicada pela letra “A”) não houve corrosão. Esta característica também foi observada nas amostras do sistema com PC, apresentadas na Figura 37.

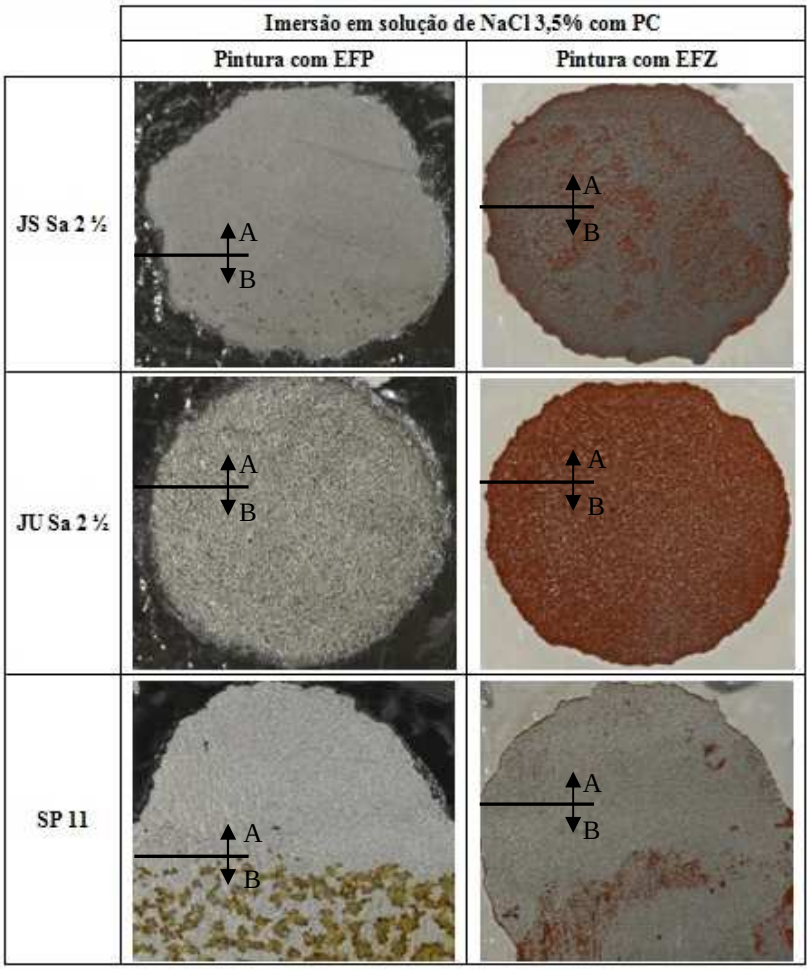


Figura 37: Ilustração do substrato dos corpos de prova após ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica. A = área da placa que ficou fora da solução e B = área da placa dentro da solução.

Analisando as imagens da Figura 37, observa-se maior grau de corrosão nos substratos da amostra pintada com EFP e tratada com SP 11. Nota-se que, mesmo existindo PC nas amostras pintadas com EFP e EFZ houve corrosão no substrato. Para entender o motivo deste resultado, deve ser avaliada também a condição de aderência do revestimento nestes corpos de prova. Tal discussão será desenvolvida no item 4.3.1.3.

A Figura 38 demonstra o substrato das placas após ensaio de névoa salina.

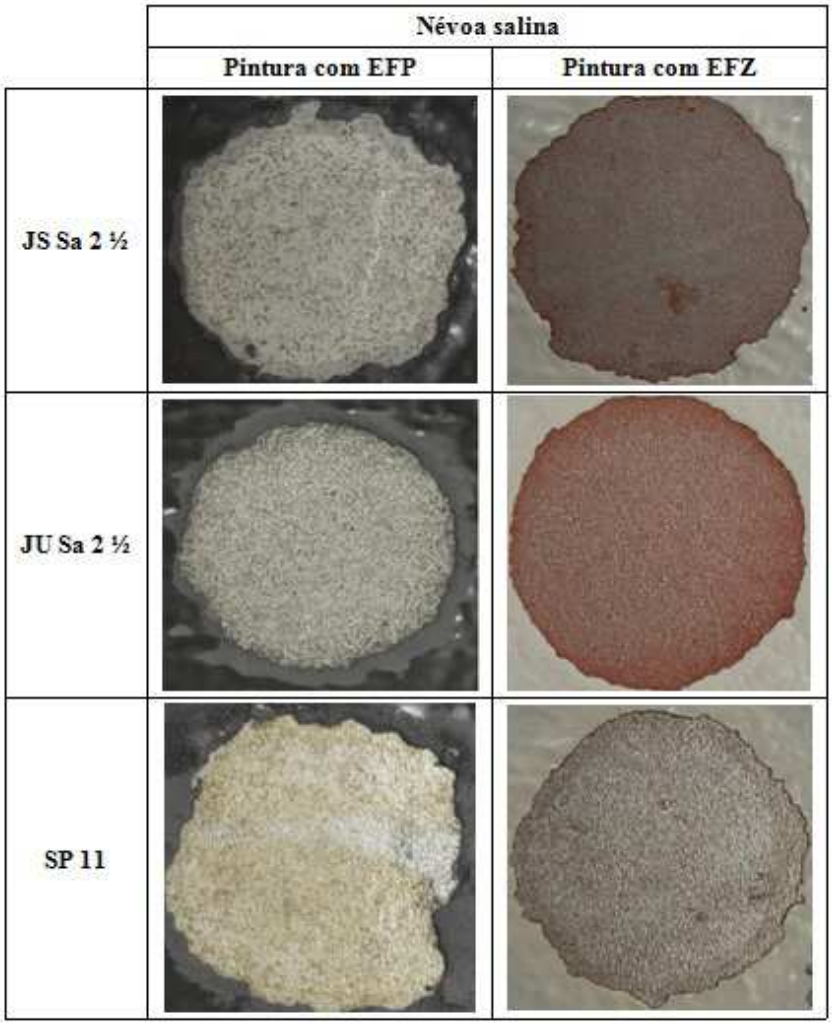


Figura 38: Ilustração do substrato dos corpos de prova após ensaio de névoa salina.

No caso do ensaio de névoa salina, maior grau de corrosão também foi observado para as amostras pintadas com EFP. Com relação às preparações de superfície, os resultados foram diferentes dentre os sistemas de *primers*: pior desempenho foi identificado para o SP 11 no caso das amostras pintadas com EFP; por outro lado, maior grau de corrosão foi observado no substrato tratado com JU Sa 2 ½ para a amostra pintada com EFZ.

O grau de corrosão do substrato dos corpos de prova, segundo a classificação da norma ASTM D610 (ASTM, 2008), está apresentada na Tabela 19. Observa-se que, para os dois sistemas de *primers*, e em quase todos os ensaios reportados nesta Tabela, as placas tratadas ao grau de limpeza SSPC SP 11 apresentaram maior grau de corrosão no substrato. Comparando os sistemas de pintura, menor grau de corrosão é observado para as amostras pintadas com EFZ.

Tabela 19: Grau de corrosão no substrato dos corpos de prova após ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5% com e sem PC e de névoa salina.

	Grau de corrosão no substrato segundo a ASTM D610[1]					
	Imersão sem PC		Imersão com PC		Névoa salina	
	EFP	EFZ	EFP	EFZ	EFP	EFZ
JS Sa 2 ½	6P/5P	9P	6P	9P	5P/4P	9P
JU Sa 2 ½	8P	8P	9P/8P	8P	8P	7P
SP 11	4P	9P	2P/1P	8P	1G	9P

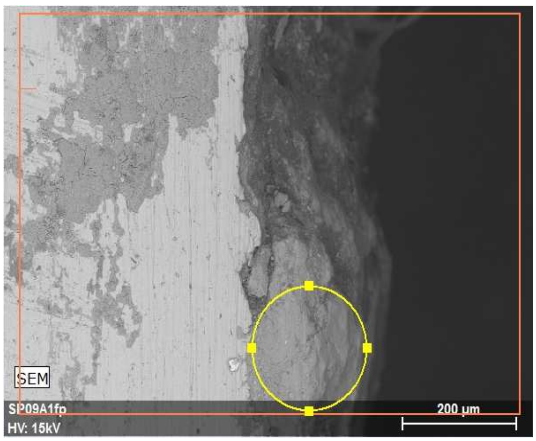
1. O "P" representa a corrosão puntiforme ou *pinpoint rusting* e o "G" a corrosão geral ou *general rusting*.

4.3.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) em corpos de prova ensaiados

As imagens de microscopia obtidas da seção transversal dos corpos de prova do ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% sem PC e de névoa salina (ver metodologia no item 3.2.3) não revelaram a existência de produtos de corrosão na interface substrato/película de tinta, para a resolução empregada (500 a 100 μm). Provavelmente, esta identificação foi dificultada pelo fato do produto de corrosão nestas amostras ter espessura baixa (nota-se nas Figuras 36 e 38 que a quantidade destes produtos era pequena). Desta forma, o método de remoção do revestimento pelo uso de um removedor de tintas se mostrou mais adequado para avaliar a presença dos produtos de corrosão.

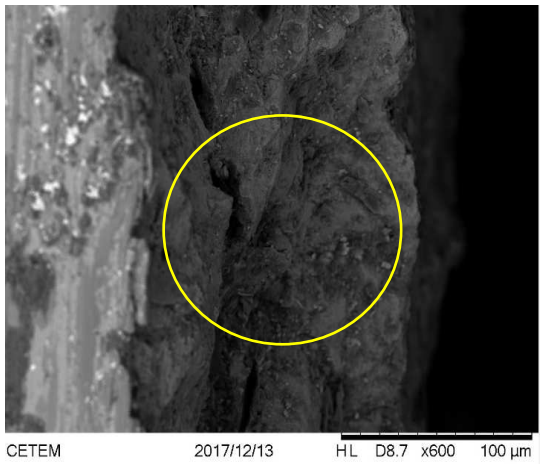
Entretanto, nas amostras do ensaio de imersão-emersão foi possível identificar os produtos de corrosão na área da incisão por MEV e EDS, pois possuíam espessuras visivelmente maiores àquelas existentes nas amostras dos ensaios de imersão sem PC e de névoa salina, conforme apresentado na Figura 39. Na área analisada pelo EDS (seção transversal da região da incisão) havia apenas produto de corrosão, pois os revestimentos foram removidos do local pela expansão deste produto. Nesta Figura, a composição do produto de corrosão apresentada junto com a imagem corresponde à análise da área indicada no círculo amarelo.

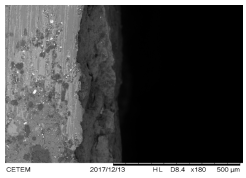
EFP



Elemento	Composição (% massa)
Ferro	58,4
Carbono	25,4
Oxigênio	15,4
Silício	0,5
Alumínio	0,3

EFZ





Elemento	Composição (% massa)
Ferro	77,9
Carbono	13,0
Oxigênio	8,3
Alumínio	0,8

Figura 39: Imagens de MEV e composições obtidas em EDS para os produtos de corrosão formados na área da incisão de corpos de prova retirados do ensaio de imersão-emersão.

Nota-se na Figura 39 que no ensaio de imersão-emersão o produto de corrosão gerado na amostra pintada com EFP apresenta um aspecto de filme mais contínuo que o formado na amostra pintada com EFZ. Ambos possuem elementos químicos semelhantes na composição, sendo detectados ferro e oxigênio, que geralmente estão presentes nos óxidos e hidróxidos gerados na corrosão do aço-carbono, conforme reações apresentadas no item 2.3.3.

4.3.1.3 **Ensaios de aderência**

O método de aderência por tração possibilita realizar uma avaliação quantitativa da aderência. Quanto maior o valor da tração para a obtenção da ruptura, mais forte a ligação quebrada entre a tinta e o substrato. Consequentemente, quanto melhor a adesão da tinta no metal, menos dano surgirá na película e menos corrosão prematura aparecerá.

Os resultados do ensaio de aderência antes e após a imersão em solução de NaCl 3,5% com e sem PC (inspeção intermediária e final) estão apresentados na Figura 40. Nesta Figura são apresentados valores médios das medidas de tensão de ruptura, em MPa, e a natureza das falhas das amostras ensaiadas, assim como as respectivas barras de erro, que representam a dispersão dos resultados com base nos valores de desvio padrão.

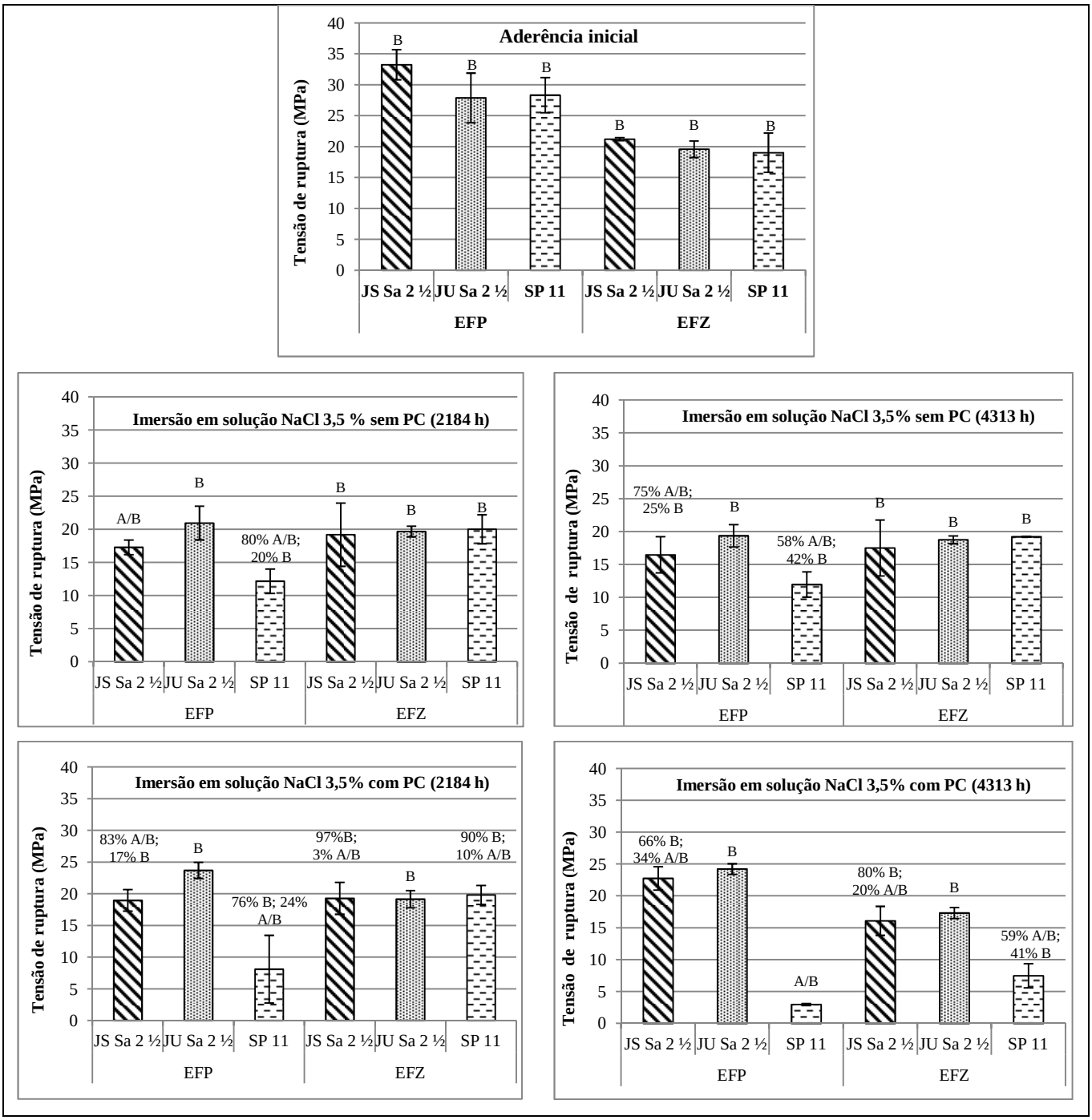


Figura 40: Tensão de ruptura e natureza das falhas das amostras pintadas na condição inicial, em inspeção intermediária e no final dos ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5% com e sem proteção catódica.

Para a condição inicial, observa-se na Figura 40 que os corpos de prova pintados com a tinta EFP possuíam os maiores valores de tensão de ruptura, na faixa de 28 a 33 MPa, em comparação ao sistema de *primers* EFZ, cujos valores ficaram na faixa de 19 a 21 MPa, indicando uma maior adesão da tinta EFP à superfície metálica. Para os dois sistemas de pintura, foram observadas apenas falhas coesivas da primeira demão de tinta (tipo B). Entre

os tipos de preparação de superfície, na condição inicial as películas de tinta apresentaram uma adesão maior à superfície tratada com JS Sa 2 ½.

Entretanto, comparando os dois sistemas de *primers*, nota-se que, no geral, houve maior diminuição nos valores de tensão de ruptura para os corpos de prova pintados com EFP em comparação àqueles pintados com EFZ durante os ensaios, demonstrando que o *primer* EFP sofreu uma maior degradação da sua aderência ao substrato quando exposto ao meio corrosivo. Isto é corroborado também pela variação da natureza das falhas com o aumento do tempo dos ensaios de imersão, pois as amostras pintadas com EFP tiveram um maior percentual de falhas do tipo A/B nas inspeções intermediária e final. Vale salientar que a falha adesiva A/B é indesejável em esquemas de pintura, pois representa uma aderência baixa entre a tinta e o substrato, podendo ser responsável pelo comprometimento do desempenho anticorrosivo do revestimento (AMORIM *et al.*, 2016). Por outro lado, o maior percentual de falhas coesivas tipo B observado na maioria das amostras pintadas com o sistema EFZ indica que esta tinta conseguiu manter a aderência ao substrato em valores de tensão superiores a da sua própria força coesiva, mesmo após a exposição do revestimento à imersão com e sem PC.

Comparando os sistemas de imersão com e sem PC, observa-se na Figura 40 que a maior diminuição na tensão de ruptura e na natureza das falhas ocorre para a imersão com PC. A diminuição da aderência com o aumento do tempo de ensaio é esperada devido à progressiva degradação dos revestimentos. Comportamento similar também foi reportado por Menezes (2004) e por Nascimento (2012).

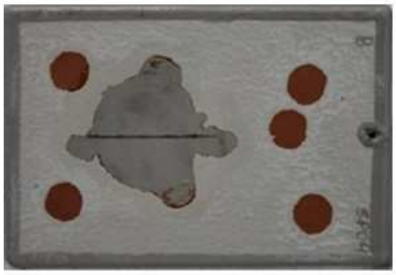
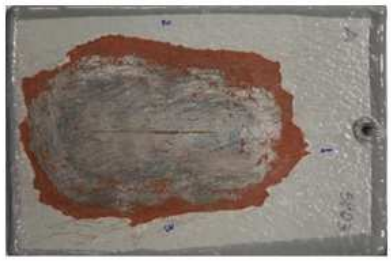
A maior redução na aderência das tintas para o sistema de imersão com PC pode estar associada ao ambiente alcalino que se desenvolve próximo do dano mecânico (incisão na tinta da amostra), em decorrência da reação catódica que ocorre no metal protegido, na presença de eletrólito e oxigênio, gerando íons hidroxila. Para balancear a carga destes íons, SØRENSEN et al. (2009) explicam que há um transporte de cátions (íons metálicos alcalinos) para a área do dano, tornando o local ainda mais alcalino. Isto acarreta a geração de um ambiente altamente alcalino e, embora um alto pH ajude a passivar o metal, o resultado é o rompimento da ligação entre o revestimento e o metal (SØRENSEN *et al.*, 2009). Posteriormente, há um aumento da taxa de delaminação da película devido à contínua aplicação de corrente para proteger o aço, que por sua vez aumenta a taxa da reação catódica no local do dano. De fato, apesar de não ter sido efetuada a medição do pH nas áreas próximas às incisões dos corpos de prova, foi observado aumento de pH no *bulk* da solução do sistema de imersão com PC, cujo valor era superior ao pH das soluções de imersão sem PC (ver item 3.4.1.1). Provavelmente, não foram observados valores de pH muito alcalinos porque a troca das soluções era efetuada

periodicamente. Além disso, nos ensaios de aderência foi possível observar que os valores da tensão de ruptura eram menores nas áreas mais próximas da incisão, onde havia maior atuação da PC, o que confirma a descrição acima do processo de delaminação do revestimento a partir da área com dano mecânico.

Conforme visto no Capítulo 2, a adesão da tinta ao metal é influenciada por fatores como rugosidade, qualidade da limpeza do substrato e umectação do revestimento (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993). Dentre os tipos de preparação de superfície, nota-se que ao longo dos ensaios de imersão as placas com grau de limpeza SSPC SP 11 sofreram maior redução nos valores de tensão, seguido pelos corpos de prova submetidos ao JS Sa 2 ½ e ao JU Sa 2 ½. O melhor desempenho das placas tratadas por JU Sa 2 ½ pode ser atribuído à alta rugosidade e à qualidade da limpeza conferida ao substrato. Apesar dos corpos de prova preparados por JU Sa 2 ½ possuírem maior teor de sais solúveis no substrato quando comparados aos corpos de prova das demais preparações (ver item 4.1.2), a quantidade destes sais não gerou problemas no desempenho destes corpos de provas durante os ensaios de imersão com e sem PC, com relação à propriedade de aderência da tinta ao substrato. Ademais, mesmo as placas preparadas por JS Sa 2 ½, possuindo rugosidade pouco menor que aquelas do grau SP 11, os corpos de prova submetidos ao JS Sa 2 ½ tiveram melhor desempenho no ensaio de aderência, indicando que esta preparação de superfície promoveu melhor limpeza dos corpos de prova, uma vez que, quanto menor a quantidade de sujidades no substrato metálico, maior será a interação entre a tinta e o substrato, melhorando a sua adesão. De fato, este resultado corrobora com a afirmação encontrada na literatura de que o tratamento por ferramentas mecânicas é o menos eficiente quanto à remoção de contaminantes que aceleram processos de corrosão (FUENTE, CHICO e MORCILLO, 2006).

Além disso, no que se refere ao comportamento da preparação de superfície no sistema de imersão com PC, verificou-se pior desempenho para as amostras com grau de limpeza SP 11, enquanto que para as placas tratadas por JS Sa 2 ½ e por JU Sa 2 ½ houve leve aumento nos valores da aderência e melhora na natureza da falha. Assim, é possível afirmar que houve menor compatibilidade do SP 11 com o sistema de proteção catódica quando comparado ao JU Sa 2 ½ e ao JS Sa 2 ½. Este resultado foi ainda pior para as placas pintadas com EFP, pois foi observado descolamento da película e grande quantidade de corrosão nos seus substratos durante a inspeção intermediária (grau de corrosão 3P, segundo os padrões da norma ASTM D 610 (ASTM, 2008)) e final (grau de corrosão 2P/1P), conforme ilustrado na Figura 41. Desta forma, mesmo existindo PC nas amostras pintadas com EFP e tratadas com SP 11, este método de proteção anticorrosiva não evitou a corrosão no substrato nas áreas do

revestimento que estavam delaminadas ou sem aderência. Isto demonstra que a corrente de proteção catódica não conseguiu alcançar toda a superfície metálica sob o revestimento descolado. Possivelmente, em um primeiro instante houve o descolamento do revestimento na área adjacente à incisão, devido ao aumento de pH no local. Progressivamente, com o contínuo fornecimento de corrente pelo sistema de PC e aumento da taxa de reação catódica, o descolamento da tinta continuou. Conforme abordado no Capítulo 2, o alcance da proteção catódica torna-se menos efetivo embaixo da película desplacada, penetrando apenas em distâncias pequenas a partir do dano mecânico (YAN, ARAFIN e GRAVEL, 2017). De fato, observa-se na Figura 41 que a densidade da corrosão na amostra pintada com EFP é menor nas regiões próximas da incisão e aumenta à medida que atinge distâncias maiores a partir da incisão. Vale salientar que o potencial de proteção empregado durante o ensaio de imersão com PC foi de -955 mV_{EC3M}, que está dentro da faixa de valores de potencial de proteção catódica (-0,80 a -1,05 $V_{Ag|AgCl}$) recomendada na literatura (DNV, 2010). Desta forma, os efeitos de desplacamento dos revestimentos neste ensaio representam uma condição próxima do que aconteceria em um emprego real da proteção catódica em estruturas pintadas com as tintas em estudo nesta dissertação.

	Sistema de imersão em solução de NaCl 3,5% com PC	
	Pintura com EFP	**Pintura com EFZ**
Inspeção intermediária (2184 h)[1]		
Inspeção final (4313 h)[2]		

1. Fotos retiradas após o ensaio de aderência e aplicação de removedor de tinta na área em volta da incisão.

2. Fotos retiradas após o ensaio de aderência e delaminação completa da tinta a partir da incisão.

Figura 41: Aspecto visual do substrato dos corpos de prova tratados com SP 11 após imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica por 2184 h e 4313 h.

No ensaio de imersão sem PC, observou-se diminuição nos valores da aderência com o aumento do tempo do ensaio para todos os casos de preparação de superfície. A Figura 36 mostra que, após este ensaio, foi identificada corrosão puntiforme nas placas pintadas com EFP e tratadas com JS Sa 2 ½ (grau 6P/5P), com JU 2 ½ (grau 8P) e com SP 11 (grau 4P). Para as amostras pintadas com EFZ foi identificada corrosão puntiforme nas placas tratadas por JS Sa 2 ½ (grau 9P), por JU Sa 2 ½ (grau 8P) e por SP 11 (grau 9P). Desta forma, a presença de corrosão no substrato também influenciou na diminuição da aderência destes corpos de prova.

Além da rugosidade e da qualidade da limpeza da preparação de superfície, a molhabilidade de uma tinta é outro aspecto importante na aderência da película ao metal. Conforme abordado no item 2.3.2, a viscosidade é a principal força opositora à movimentação da tinta sobre o substrato, podendo retardar ou até impedir o seu fluxo superficial. A tinta EFP possuía uma alta viscosidade, conforme ilustrado na foto da Figura 42, diferentemente do observado para as tintas do sistema de *primers* EFZ. Cabe salientar que a relação de mistura indicada pelo fabricante entre os componentes da tinta EFP era de 3 partes do componente "A" para 1 parte do componente "B" (em volume), de forma que mesmo após a mistura dos componentes, a tinta permanecia com alta viscosidade. Tal fato pode ter contribuído para menor umectação da EFP em comparação à EFZ e assim, para um menor contato interfacial entre a tinta e o substrato. Portanto, ao imergir as placas no meio corrosivo, outro fator que pode ter contribuído para a permeação mais rápida da água na interface metal/revestimento nos sistemas pintados com EFP foi o menor contato interfacial desta tinta com o substrato, em função das suas características de umectação.

Figura 42: Aspecto viscoso do componente "A" da tinta EFP.

Outra evidência que justifica a discussão do parágrafo anterior é que, durante alguns ensaios de aderência, a película das amostras preparadas por SP 11, após o ensaio de imersão com PC, apresentava aspecto quebradiço nas regiões do corpo de prova onde tinha perdido a adesão. Esta característica quebradiça possivelmente deve-se ao alto teor de pigmento da tinta (cerca de 50% em peso de magnetita) (MIRANDA, *et al.*, 2008), o que diminui as propriedades de coesão e adesão do revestimento (PAGOTTO JR. e ALMEIDA, 2014). Como resultado, na Figura 40 são observados baixos valores de tensão de ruptura durante os ensaios e, na maioria dos casos, falhas do tipo A/B para os corpos de prova pintados EFP e com grau de limpeza SP 11. Este aspecto quebradiço foi pouco observado nas placas tratadas com JU Sa 2 ½, provavelmente devido a alta rugosidade conferida por esta preparação aos corpos de prova pintados com EFP, o que contribuiu para aumentar a área superficial efetiva do substrato, diminuindo o efeito promovido pela alta viscosidade desta tinta em dificultar a umectação da superfície, assim como reduzindo o problema de adesão ao metal. Além disso, durante a realização do jato úmido, houve a formação de *flash rust* leve, que é um óxido aderente sobre o aço. Este óxido pode ter contribuído para a formação de ligações de valência primária (ligação entre a resina epóxi e os grupos hidróxidos do metal) e de mais ligações de valência secundária, aumentando a aderência da EFP ao substrato tratado por JU Sa 2 ½. Desta forma, nota-se maior compatibilidade da tinta EFP aos corpos de prova preparados por JU Sa 2 ½ do que por JS Sa 2 ½ e por SP 11.

A Figura 43 apresenta os valores médios das medidas de tensão de ruptura em MPa e a natureza das falhas, assim como as barras de erro correspondentes, para as amostras submetidas ao ensaio de névoa salina. Para melhor comparação dos dados o gráfico com os valores da aderência inicial dos corpos de prova também é apresentado.

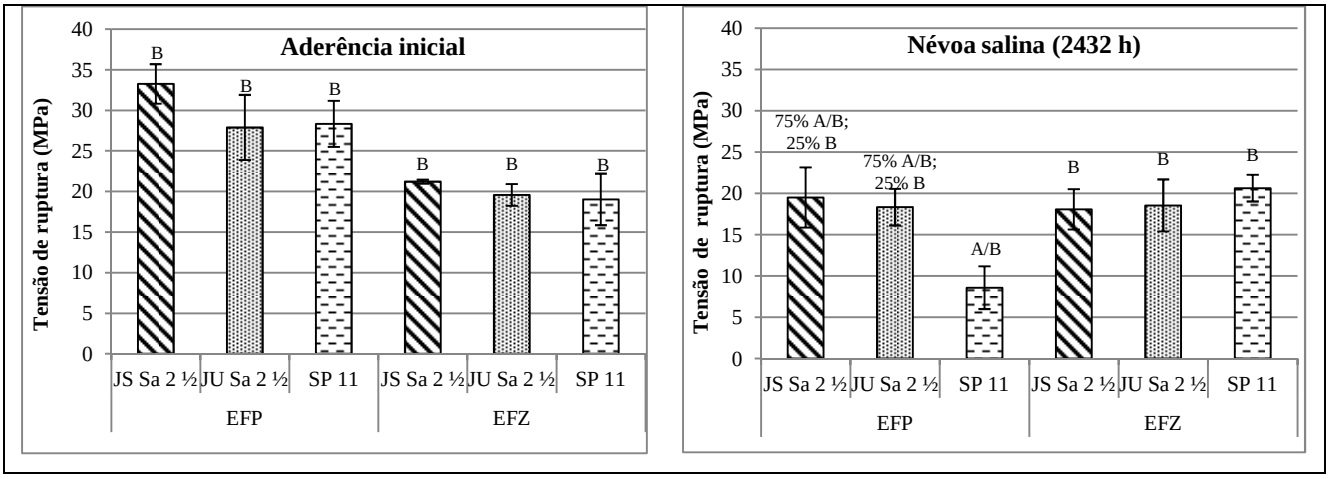


Figura 43: Tensão de ruptura e natureza das falhas das amostras pintadas na condição inicial e após o ensaio de névoa salina.

Na Figura 43 observa-se que, no geral, a tensão de ruptura dos revestimentos diminui após o ensaio de névoa salina, o que é esperado devido à degradação das películas de tinta quando expostas ao meio corrosivo.

É possível avaliar da Figura 43 que os corpos de prova pintados com EFP tiveram maior queda nos valores da aderência após o ensaio de névoa salina. Estas amostras também tiveram um maior percentual de falhas do tipo A/B, o que é indesejável para o sistema de pintura por demonstrar uma baixa aderência entre o substrato e a película de tinta.

O aspecto visual dos substratos após o ensaio de névoa salina (Figura 38) demonstra que, para os corpos de pintados com EFP e tratados com JS Sa 2 ½, há corrosão puntiforme de grau 5P/4P no substrato, enquanto nos preparados por JU Sa 2 ½ houve corrosão puntiforme de grau 8P. Com um maior grau de corrosão no substrato, esperava-se um pior resultado de aderência para o JS Sa 2 ½ (quanto menor o grau de corrosão no substrato, melhor a aderência). No entanto, a diferença entre os valores de aderência para estas duas técnicas de preparação de superfície não é muito grande, podendo estar associada ao erro do método.

Para a amostra pintada com EFZ e tratada por SP 11, foi observada corrosão puntiforme no substrato de grau 9P segundo a ASTM D 610 (ASTM, 2008), enquanto que a placa preparada por JU Sa 2 ½ demonstra corrosão puntiforme de grau 7P e aquela tratada por JS Sa 2 ½ apresenta corrosão puntiforme de grau 9P. O melhor resultado para o SP 11 não é um comportamento esperado, uma vez que esta preparação é menos eficiente na remoção de contaminantes que aceleram processo de corrosão (FUENTE, CHICO e MORCILLO, 2006) (AMORIM, CAFÉ, *et al.*, 2016). Entretanto, o bom desempenho de aderência da amostra tratada por SP 11 pode está associada com o baixo grau de corrosão observado no substrato.

Com relação ao erro associado ao ensaio de aderência por tração, a norma ASTM D 4541 (ASTM, 2009) descreve que é possível existir uma variação nos resultados, desde que esteja dentro dos valores de precisão permitidos pelo método. Segundo esta norma, para o método “E” de *pull-off test* e para a primeira demão de tinta, a repetibilidade dos resultados obtidos deve ser tal que seus valores não apresentem uma diferença maior que 483 psi (3,33 MPa), que é o critério mais rigoroso de precisão apresentado na norma. Desta forma, é possível afirmar que o maior valor na tensão de ruptura dos corpos de prova tratados com SP 11 não representa, necessariamente, melhor aderência quando comparado aos demais métodos de preparação, pois a diferença observada entre os resultados de tensão de ruptura dos métodos é igual ou menor a 3 MPa (diferença aceitável pela norma). Assim, os valores de tensão de ruptura das amostras pintadas com EFZ e tratadas com SP 11, com JU Sa 2 ½ e com

JS Sa 2 ½ representam desempenhos próximos quanto à aderência do revestimento para o caso avaliado.

Como conclusão parcial deste tópico, é possível afirmar que a preparação de superfície influencia na tolerância do sistema de pintura aos efeitos adversos da proteção catódica (como o aumento de pH nas áreas de dano mecânico). Se a tinta estiver bem aderida ao substrato, em decorrência de rugosidade e de limpeza da superfície adequadas, os efeitos dos danos causados no revestimento devido às reações catódicas são diminuídos. Desta forma, além empregar tintas resistentes à ação do meio corrosivo e aos efeitos deletérios da proteção catódica, para garantir uma boa proteção anticorrosiva das estruturas metálicas é indispensável efetuar uma preparação de superfície adequada

As fotos dos corpos de prova após os ensaios de imersão com PC e de névoa salina estão apresentadas no Apêndice A desta dissertação.

4.3.1.4 **Avanço de corrosão e de delaminação na região da incisão**

As propriedades de avanço da corrosão e da delaminação são influenciadas por duas características das tintas: aderência e efeito inibidor dos pigmentos. Conforme verificado nos itens 4.1.4 e 4.2, sabe-se que o sistema de *primers* EFZ possui como pigmento o fosfato de zinco. No caso da tinta EFP, que é pigmentada com magnetita e PAni, deseja-se conhecer o efeito destes pigmentos quando aplicados à formulação da EFP.

Os valores médios das medidas do grau de avanço, considerando a delaminação após os ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5% com PC, de névoa salina e de imersão-emersão alternada, foram obtidos com base na norma ISO 4628-8 (ISO, 2012), usando o procedimento de cálculo exposto no item 3.4.3.4. Estes resultados estão apresentados na Figura 44, juntamente com as respectivas barras de erro, que indicam a dispersão dos resultados com base nos valores de desvio padrão. Vale salientar que em todas as amostras, o avanço de corrosão a partir da incisão foi menor ou igual ao avanço de delaminação. Nesta Figura também são indicados, por meio de uma reta horizontal ao eixo das abscissas, os valores que correspondem à delaminação total dos revestimentos dos corpos de prova.

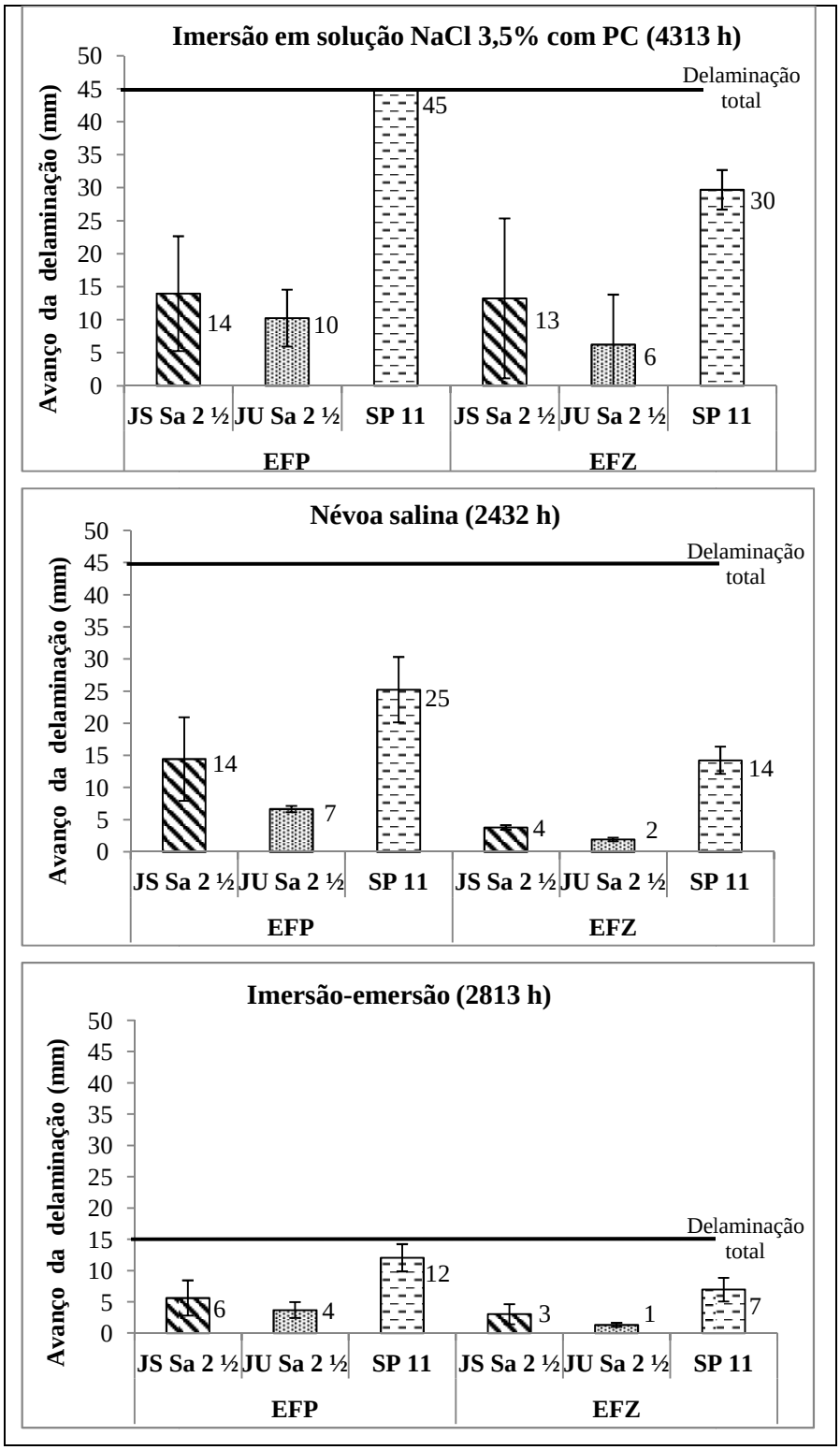


Figura 44: Avanço da delaminação nos corpos de prova no final dos ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica, de imersão-emersão alternada e de névoa salina.

O avanço da delaminação nas amostras do ensaio de imersão com PC foi, em geral, percentualmente maior que o avanço existente nos corpos de prova dos demais ensaios. Um

dos fatores que contribuiu para isto foi o maior tempo do ensaio da imersão com PC (4313 h) em comparação aos demais testes.

No geral, o sistema de *primers* EFZ apresentou um menor avanço de delaminação a partir da incisão nos ensaios acelerados quando comparado à tinta de fundo EFP. Além disso, para os ensaios de imersão com PC e de névoa salina, verificou-se maior grau de corrosão no substrato das amostras pintadas com EFP após a delaminação das películas dos corpos de prova, conforme demonstrado nas Figuras 45 e 46. Este fato também é observado na avaliação da corrosão do substrato após a remoção da tinta, apresentada sumariamente na Tabela 19. Para o ensaio de imersão-emersão alternada, o grau de corrosão observado nas áreas delaminadas das placas foi similar para as amostras pintadas com EFP e EFZ, ficando a maior diferença na quantidade de área delaminada, conforme apresentado Figura 47.

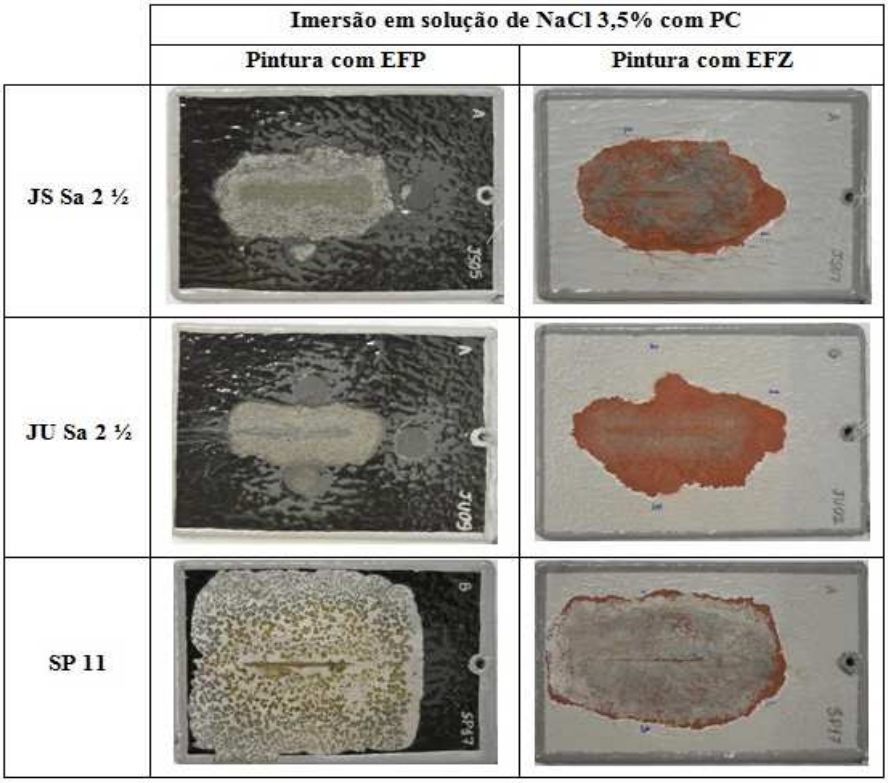


Figura 45: Ilustrações dos corpos de prova com incisão após ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica.

Os produtos de corrosão em torno das incisões indicam o início do processo corrosivo cuja coloração típica alaranjada ou castanho-avermelhada sugerem a formação de $Fe_2O_3.H_2O$ ou $Fe_2O_3.nH_2O$ (sendo “n” o número de moléculas de água), que é o produto de corrosão que tem maior contato com o oxigênio (GENTIL, 2012). Na Figura 45, o produto de corrosão verde identificado na placa pintada com EFP e tratada com SP 11 sugere a formação de

magnetita hidratada, enquanto o de cor preta refere-se à magnetita anidra (GENTIL, 2012). Colorações semelhantes também podem ser vistas nas amostras do ensaio de névoa salina (Figura 46) e de imersão-emersão alternada (Figura 47).

	Névoa salina	
	Pintura com EFP	Pintura com EFZ
JS Sa 2 ½		
JU Sa 2 ½		
SP 11		

Figura 46: Ilustrações dos corpos de prova com incisão após ensaio de névoa salina.

A presença de corrosão sob o revestimento das amostras do ensaio de névoa salina foi apresentada na Figura 38 e discutida no item 4.3.1.2.

	Imersão-emersão alternada	
	Pintura com EFP	Pintura com EFZ
JS Sa 2 ½		
JU Sa 2 ½		
SP 11		

Figura 47: Ilustrações dos corpos de prova com incisão após ensaio de imersão-emersão alternada.

No que se refere aos métodos de preparação de superfície, para os três ensaios avaliados e para os dois sistemas de pintura, os menores valores de avanço foram obtidos para o JU Sa 2 ½, seguido do JS Sa 2 ½ e do SP 11. O pior desempenho para o SP 11 pode ser atribuído à sua menor qualidade de limpeza da superfície, apesar de ter apresentado uma rugosidade ligeiramente superior à do JS Sa 2 ½. A limpeza da superfície metálica é um dos fatores que influencia na aderência da tinta ao metal (SHEIR, JARMAN e BURSTEIN, 1993) e, consequentemente, na facilidade com que os agentes corrosivos permeiam a interface metal/revestimento por pintura a partir do dano mecânico. De fato, a menor aderência foi observada para o SP 11 no ensaio de imersão com PC, tanto para o sistema EFP quanto para EFZ. Desta forma, pode-se concluir que, além da rugosidade, é fundamental manter a superfície metálica livre de contaminação para garantir uma boa aderência do revestimento ao metal e evitar a propagação da corrosão na interface metal/substrato. Conclusão semelhante também foi observada na avaliação da aderência dos revestimentos.

Na imersão-emersão alternada, além da delaminação foi observado empolamento nos corpos de prova pintados com EFP e tratados com SP 11 e com JS Sa 2 ½, principalmente próximo à região da incisão. Por outro lado, no ensaio de névoa salina, além da delaminação foi verificado empolamento nas amostras pintadas com EFZ e tratadas com SP 11 e JS Sa 2 ½, também em áreas próximas à incisão. Tal fato demonstra que o comportamento e a resistência destes revestimentos são diferentes nos diversos meios corrosivos que podem expostos.

Uma característica observada nas amostras do ensaio de imersão-emersão foi a formação de um óxido de ferro visualmente contínuo e aderente na região da incisão, que dificultou consideravelmente a remoção do revestimento nas proximidades da incisão. Apesar de haver formação de produtos de corrosão na incisão das amostras pintadas com EFZ, estes produtos não tinham a mesma aderência que aqueles existentes nos corpos de prova pintados com EFP. O produto de corrosão preto identificado na incisão, conforme dito anteriormente, sugere a formação de magnetita. Além disso, o ferro e o oxigênio foram identificados na técnica de EDS como elementos principais dos produtos de corrosão presentes na área da incisão dos corpos de prova pintados com EFP. No estudo das tintas formuladas com o princípio da “ferrugem protetora”, a magnetita é o óxido protetor que se forma nas áreas de dano da tinta (aqui representado pela incisão na película) para diminuir o alastramento da corrosão a partir dele (BARBOSA, 1993). Nos ensaios realizados neste trabalho, o produto de corrosão formado nas amostras pintadas com EFP não impediu totalmente o avanço da delaminação. Entretanto, à exceção da amostra com grau de limpeza SP 11, observa-se que

nas placas pintadas com EFP não houve uma grande região delaminada a partir da área onde ocorreu a formação deste óxido aderente, sendo possível afirmar que este produto contribuiu com certo efeito protetor (de barreira) para evitar maior permeação dos agentes corrosivos a partir da incisão. No entanto, como a tinta EFP não teve um bom desempenho com o SP 11 é possível afirmar que este revestimento não tem boa tolerância a superfícies tratadas por SP 11.

Apesar de haver produtos de corrosão nos corpos de prova pintados com EFP dos ensaios de imersão com PC e de névoa salina, estes não apresentaram a característica de alta aderência verificada na imersão-emersão. Isto sugere que a formação destes produtos de corrosão aderentes é mais favorável em certos meios corrosivos, estando assim mais propensa a aparecer no ensaio de imersão-emersão que simula a corrosão atmosférica (no presente trabalho, esta atmosfera é a marinha, uma vez que foi empregada solução de NaCl 3,5% neste ensaio) do que na condição de imersão. Cabe ressaltar que o ensaio de imersão-emersão foi escolhido como ensaio acelerado de corrosão pelo fato da tinta EFP ter seu princípio baseado no comportamento dos “aços patináveis”, cuja ação protetora pode ser avaliada por meio deste ensaio (ver item 2.5.1).

Por outro lado, considerando os resultados para os ensaios de imersão com e sem PC, de névoa salina e de imersão-emersão, observa-se a presença de corrosão sob o revestimento em maior quantidade nos corpos de prova pintados com EFP. Tal fato sugere que houve nenhuma ou pequena ação inibidora dos seus pigmentos pelo mecanismo de proteção por passivação anódica, indicando a existência de outro mecanismo de proteção para esta tinta devido à sua pigmentação com magnetita e PAni. Isto é corroborado ao observar os resultados do avanço para a névoa salina. As aderências dos revestimentos EFP e EFZ após este ensaio são, relativamente, comparáveis (exceto para o SP 11, ver Figura 40) e ainda assim o avanço de corrosão é menor para o sistema de *primers* EFZ, indicando que este sistema tem uma ação anticorrosiva sobre o metal além daquela fornecida pela barreira da resina epóxi, já que todas as tintas testadas neste trabalho são epoxídicas e possuem poliamida no agente de cura (a EFP possui também poliamina no agente de cura). Para o EFZ, a ação anticorrosiva adicional pode ser atribuída ao pigmento fosfato de zinco. Entretanto, é necessário avaliar os resultados dos revestimentos nos ensaios eletroquímicos para verificar se as diferenças observadas têm origem desde a formação da película, se decorrem das distintas cinéticas de deterioração durante o tempo de exposição ao meio corrosivo e/ou se sofrem influência da eficiência inibidora dos pigmentos.

4.3.1.5 **Descolamento catódico**

Os revestimentos precisam ter algumas propriedades específicas para assegurar proteção duradoura do substrato. Dentre estas propriedades pode ser citada a capacidade de resistir ao descolamento catódico quando aplicados em conjunto com sistemas de proteção catódica.

Durante o ensaio de descolamento catódico, o potencial dos corpos de prova foi monitorado. O registro das medições de potencial está apresentado na Figura 48. Cabe ressaltar que todas as amostras ficaram polarizadas no mesmo potencial durante todo o ensaio, independente do tipo de sistema de *primers* ou de preparação de superfície.

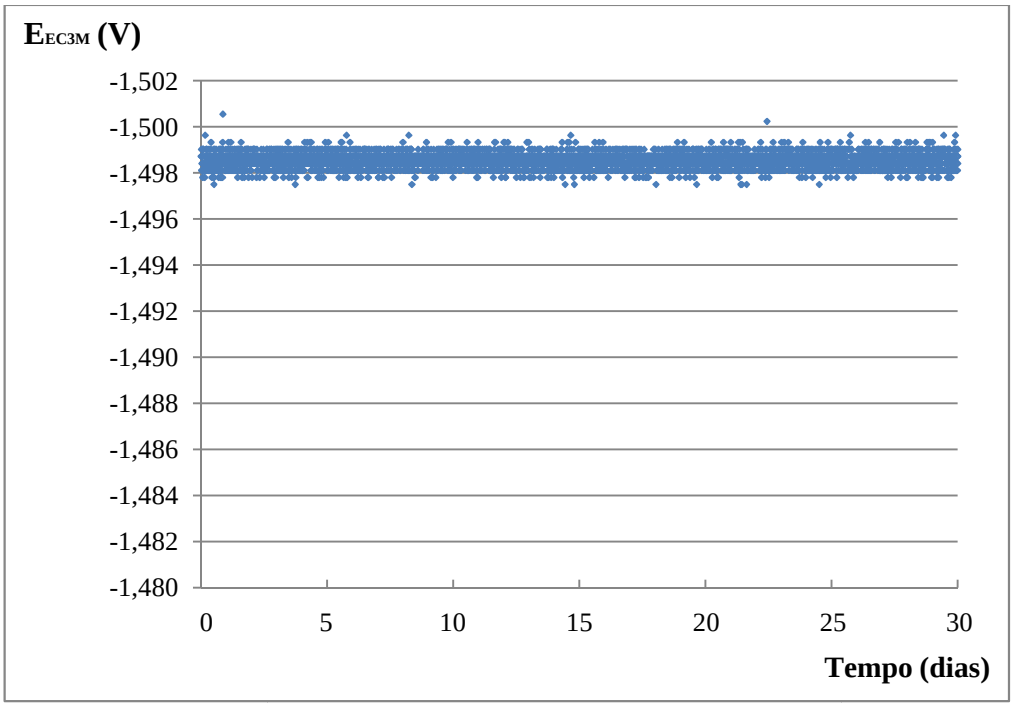


Figura 48: Potencial dos corpos de prova durante o ensaio de descolamento catódico.

Observa-se na Figura 48 que o potencial das amostras ficou próximo do potencial de –1,5 V_{EC3M}, conforme recomendado na norma ASTM G8 (ASTM, 2010), validando os resultados obtidos neste trabalho.

A área delaminada dos corpos de prova pintados, após o ensaio de descolamento catódico, está apresentada na Figura 49, juntamente com respectivas barras de erro.

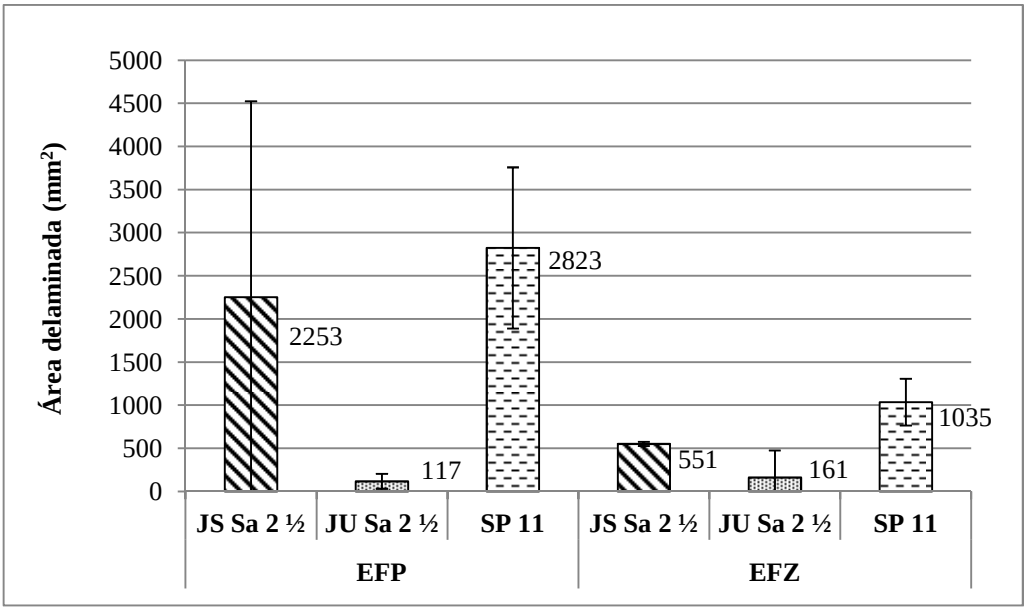


Figura 49: Área delaminada para os corpos de prova pintados e com diferentes métodos de preparação de superfície, após 30 dias de ensaio de descolamento catódico.

Para o cálculo da área delaminada das placas preparadas por JS Sa 2 ½ e pintadas com EFZ, uma das amostras da triplicata não foi considerada, pois apresentou desplacamento total da pintura na área que ficou imersa na solução, conforme apresentado na Figura 50. Este corpo de prova apresentou superfície metálica com aspecto visual liso após o ensaio, indicando assim uma baixa rugosidade quando comparado às demais amostras da triplicata e prejudicando o seu desempenho no ensaio. Além disso, a delaminação total ocorreu apenas nesta placa, indicando um desvio considerável do seu resultado em comparação aos demais corpos de prova.

O grau de descolamento é função de vários fatores, como temperatura de serviço, formulação da tinta, espessura de filme seco, natureza química do polímero/resina, potencial aplicado, composição do eletrólito e tipo de preparação da superfície (NADERI e ATTAR, 2014). Observando a Figura 49, nota-se que, na maioria dos casos o melhor desempenho no ensaio de descolamento catódico foi para as amostras pintadas com EFZ, exceto para as amostras tratadas por JU Sa 2 ½, cuja delaminação foi menor para os corpos de prova pintados com EFP. Dentre os métodos de preparação de superfície, as placas preparadas por JU Sa 2 ½ tiveram o melhor desempenho (menor área delaminada).

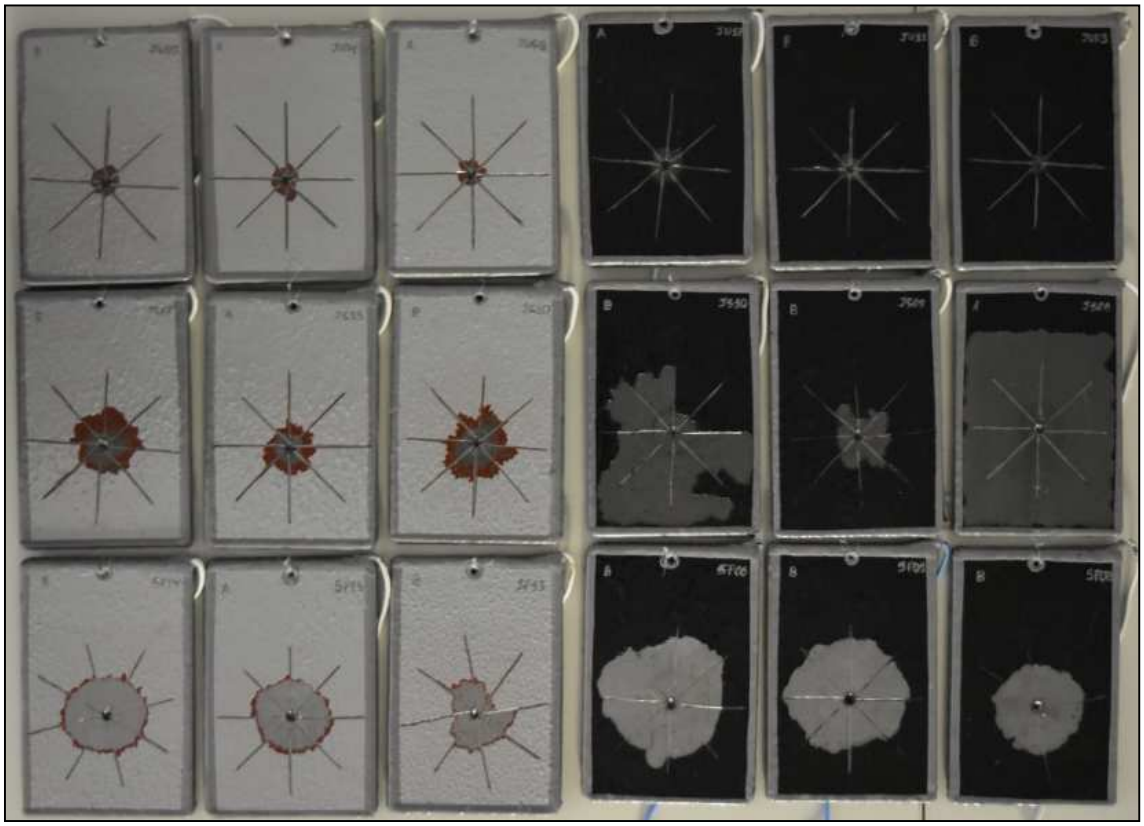
	Pintura com EFZ	Pintura com EFP
JU Sa 2 ½		
JS Sa 2 ½		
SP 11		

Figura 50: Corpos de prova delaminados após ensaio de descolamento catódico.

No descolamento catódico, onde o potencial é levado a valores consideravelmente abaixo do recomendado para a proteção catódica, a reação predominante é a de geração de hidrogênio (LEIDHEISER JR., WANG e IGETOFT, 1983). A liberação de hidrogênio na estrutura protegida pode ocasionar fragilização do aço ou empolamento e/ou descolamento do revestimento (GENTIL, 2012). Além disso, o aumento do potencial pode acelerar a delaminação do revestimento por facilitar o transporte iônico através da película para as áreas catódicas e, aparentemente, produzir mais íons hidroxila (NADERI e ATTAR, 2014). Desta forma, no geral o sistema de *primers* EFZ mostrou-se mais tolerante às altas tensões impostas à película de tinta pela geração do hidrogênio.

O melhor desempenho geral da tinta EFZ pode estar associado à sua pigmentação com fosfato de zinco. Segundo Sørensen *et al.* (2009), pigmentos contendo fosfato podem reduzir o descolamento do revestimento sob condições catódicas. Tal redução na taxa de delaminação seria causada pela precipitação de uma camada de fosfatos nas regiões catódicas. Entretanto, estes autores afirmam que tal resultado também é influenciado pela resistência da resina ao descolamento decorrente da alcalinidade na interface metal/revestimento. Ainda, de acordo

com Naderi e Attar (2014), a camada de fosfato formada é capaz de absorver íons hidroxila, diminuindo assim a delaminação do revestimento.

O melhor desempenho dos corpos de prova preparados por JU Sa 2 ½ pode ser atribuído a maior rugosidade e à adequada limpeza do substrato proporcionadas por este método de limpeza, que resultam em maior aderência da tinta ao substrato. A mesma gradação do desempenho observada no ensaio de descolamento catódico (JU Sa 2 ½ > JS Sa 2 ½ > SP 11) foi observada no ensaio de aderência dos corpos de prova do ensaio de imersão com PC, indicando que a aderência do revestimento ao substrato, fortemente influenciada pela preparação de superfície, é um fator importante na tolerância do sistema de pintura à delaminação catódica.

4.3.2 **Ensaios eletroquímicos**

4.3.2.1 **Monitoramento do Potencial e da Corrente**

De forma a obter uma melhor compreensão da abordagem discutida neste item, na Figura 51 está apresentado o diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-Cl-H_2O, a 25°C. O potencial do diagrama está expresso em termos de E_{eph}.

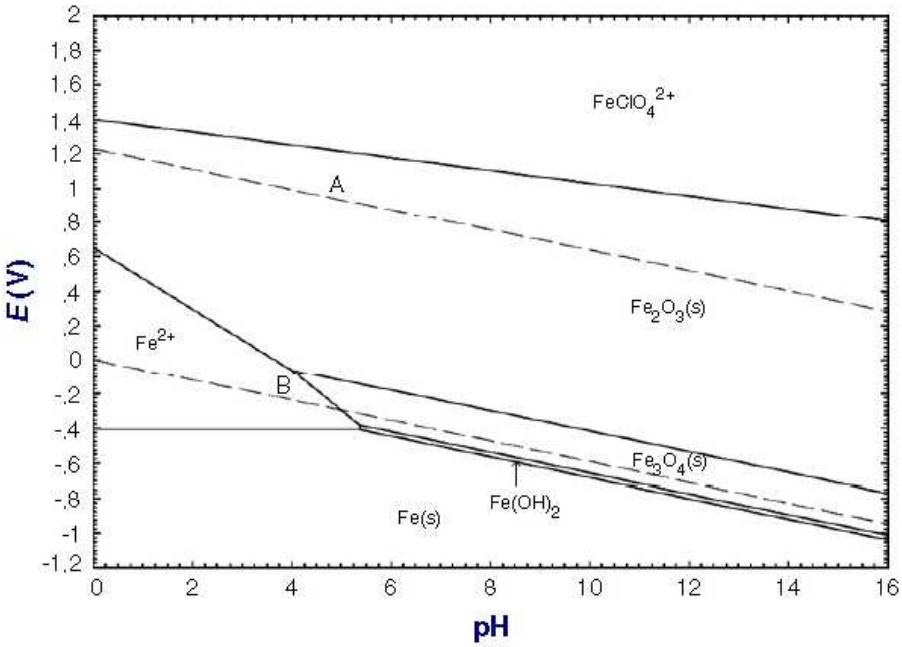
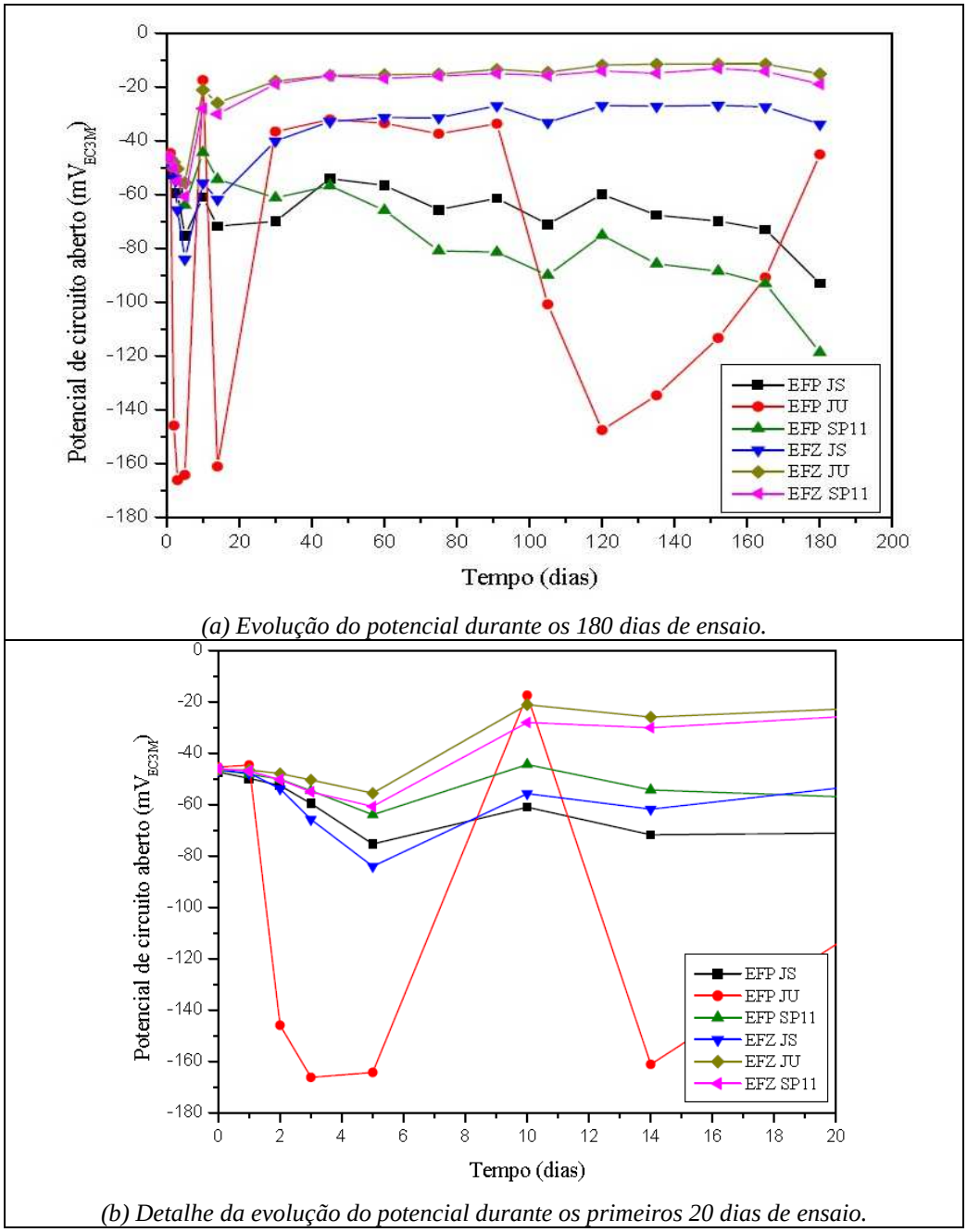


Figura 51: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-Cl-H_2O a 25°C (SØRENSEN *et al.*, 2009).

Os potenciais de circuito aberto (potencial de corrosão) dos corpos de prova pintados com os sistemas de *primers* EFP e EFZ, durante o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% sem proteção catódica, estão demonstrados na Figura 52. Cada ponto apresentado nesta Figura é uma média das medições efetuadas nas amostras em triplicata (duplicata a partir do 105º dia) de cada sistema de pintura e preparação de superfície.



(a) Evolução do potencial durante os 180 dias de ensaio.

(b) Detalhe da evolução do potencial durante os primeiros 20 dias de ensaio.

Figura 52: Potencial de circuito aberto das amostras durante o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% sem proteção catódica.

Conforme abordado no Capítulo 2, a evolução do potencial do metal com o tempo está relacionada com o seu comportamento corrosivo em certo meio. Valores negativos de potencial podem indicar a presença de corrosão, enquanto que potenciais nobres (mais anódicos) podem estar relacionados com a formação de uma camada estável de produtos de corrosão que conferem ao metal certa proteção (ESCOBAR *et al.*, 2003).

Para as amostras do ensaio de imersão em NaCl 3,5% sem PC, observa-se uma queda inicial no potencial de corrosão, que dura de 1 a 5 dias para todas as amostras. Esta primeira queda nos valores do potencial geralmente é associada à difusão do eletrólito e dos íons corrosivos através dos defeitos do revestimento (poros, fendimento etc.) (POUR-ALI, DEHGHANIAN e KOSARI, 2014). A oxidação do ferro a íons Fe^{2+} ocorre quando as moléculas de água e de oxigênio atingem a superfície metálica e é observada através da queda do potencial.

O aumento do potencial que acontece posteriormente também é verificado em todos os corpos de prova pintados, entretanto os sistemas de pintura começam a assumir comportamentos diferentes a partir do 14° dia. As amostras pintadas com EFZ passam a apresentar potenciais mais nobres, que são mais positivos para as amostras tratadas com JU Sa 2 ½ e com SP 11 do que para aquelas tratadas com JS Sa 2 ½ (diferença de potencial de cerca de 15 mV_{EC3M}). Em tintas com pigmentação ativa, a variação do potencial é geralmente relacionada com o mecanismo de inibição (ESCOBAR *et al.*, 2003). Desta forma, o aumento de potencial observado nas amostras pintadas com EFZ sugere que, após a permeação da película com o eletrólito, houve um controle anódico do processo corrosivo, que pode ser atribuído à formação de uma camada protetora de fosfatos no substrato decorrente do pigmento fosfato de zinco, a qual dificultou a oxidação do metal.

No caso das amostras pintadas com EFP houve um decréscimo do potencial, que embora geralmente indique a presença de corrosão no substrato, corresponde a um comportamento esperado para as tintas formuladas com base no princípio das “ferrugens protetoras”. Isto porque nestas tintas se procura reduzir a diferença de potencial existente entre o potencial de corrosão de uma superfície oxidada e o valor do potencial efetivamente medido em uma superfície pintada. Para tal, o potencial da superfície metálica deve se aproximar do potencial da tinta EFP, que corresponde aos valores da região de domínio da magnetita no diagrama de Pourbaix da Figura 51 (para o pH 6,0 do ensaio, corresponde a valores próximos de -400 mV_{eph} ou, aproximadamente, -650 mV_{EC3M}). Neste trabalho, para o período monitorado no ensaio de imersão sem PC, não foram observados valores de potencial próximos de -650 mV_{EC3M} para as amostras pintadas com EFP.

Os corpos de prova pintados com EFP e preparados por JU Sa 2 ½ apresentaram um comportamento diferente daqueles submetidos ao JS Sa 2 ½ e ao SP 11. As variações observadas no potencial das amostras tratadas com JU Sa 2 ½, ora diminuindo, ora aumentando, refletem o comportamento diferenciado das amostras da triplicata ao longo da imersão sem PC. Uma delas apresentou uma queda no potencial logo no início do ensaio, levando a média deste parâmetro para valores mais negativos. Posteriormente, o potencial desta placa aumentou, reproduzindo valores próximos dos obtidos para as outras amostras. Com o transcorrer do ensaio, outras amostras apresentaram comportamento similar. Estas variações demonstram que o eletrólito atingiu a superfície metálica das amostras desta triplicata em momentos diferentes, por possuírem películas com heterogeneidades distintas (defeitos de pintura de diferentes quantidades e tipos). Além disso, após a oxidação do substrato, provavelmente houve a formação de um produto de corrosão, mas o processo corrosivo não avançou com altas taxas de corrente de corrosão, uma vez que os valores dos potenciais voltavam a aumentar. Tal comportamento é esperado para as tintas EFP, uma vez que o produto de corrosão formado (óxidos e hidróxidos de ferro, dentre eles a magnetita) tem potencial próximo do potencial da película de tinta aplicada sobre o substrato, o que reduz a corrente de corrosão.

Com o término do ensaio de imersão sem PC, foi observada corrosão nos substratos dos corpos de prova pintados. No item 4.3.1.2 é possível observar que, dentre as placas pintadas com EFZ, a que apresentou maior grau de corrosão no substrato foi a submetida ao JU Sa 2 ½ (8P), enquanto as demais apresentaram grau de corrosão 9P, segundo a ASTM D610 (ASTM, 2008). Desta forma, apesar dos corpos de prova apresentarem potencial com valores anódicos próximos do -10 mV_{EC3M} e indícios da atuação anticorrosiva do pigmento fosfato de zinco, houve uma corrosão leve na superfície metálica.

Com relação às amostras pintadas com EFP, também apresentaram corrosão no substrato metálico após 4313 h de ensaio de imersão sem PC. Apesar de ser esperado potencial mais negativo em um sistema pintado com EFP e tal fato não estar necessariamente associado a processos corrosivos sob o revestimento, houve maior grau de corrosão nestas placas, quando comparadas às amostras pintadas com EFZ. Dentre os métodos de preparação de superfície, os corpos de prova que apresentaram mais corrosão no substrato foram os tratados com SP 11. No final do ensaio, esta foi a preparação de superfície com o potencial mais negativo. Desta forma, observa-se que o acompanhamento dos valores do potencial dos corpos de prova durante um ensaio de corrosão é uma técnica importante para monitoramento do processo corrosivo nos corpos de prova. Entretanto, deve ser empregado em conjunto com

outras técnicas de avaliação do desempenho dos revestimentos para permitir uma adequada interpretação dos resultados dos ensaios acelerados de corrosão e eletroquímicos.

Para o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com PC, as Figuras 53e 54 apresentam o potencial de PC aplicado aos corpos de prova pintados com os sistemas de *primers* EFP e EFZ e a corrente necessária para a efetiva PC, respectivamente. Cada ponto apresentado nestas Figuras também é uma média das medições efetuadas nas amostras em triplicata (duplicata a partir do 105º dia).

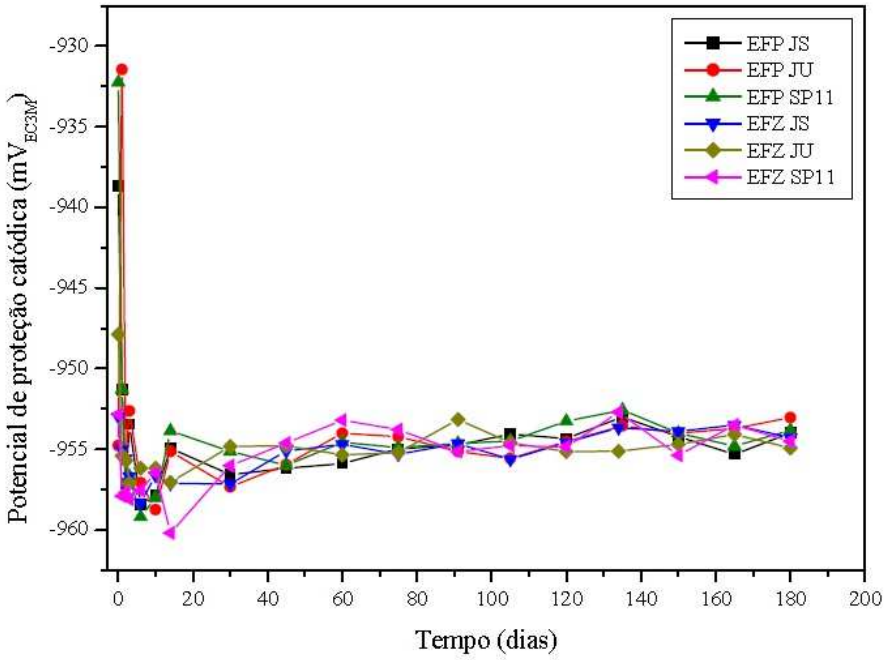


Figura 53: Potencial de proteção catódica aplicado aos corpos de prova durante o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica.

Observa-se que durante o ensaio de imersão com PC as amostras ficaram polarizadas em torno do potencial de -955 mV$_{EC3M}$, valor selecionado para representar a PC empregada em estruturas marítimas e que está dentro da faixa recomendada de potencial de proteção catódica na literatura (-0,80 a -1,05 V$_{Ag|AgCl}$) (DNV, 2010).

A corrente efetivamente necessária para conferir a PC das placas pintadas durante o ensaio de imersão com PC está apresentada na Figura 54.

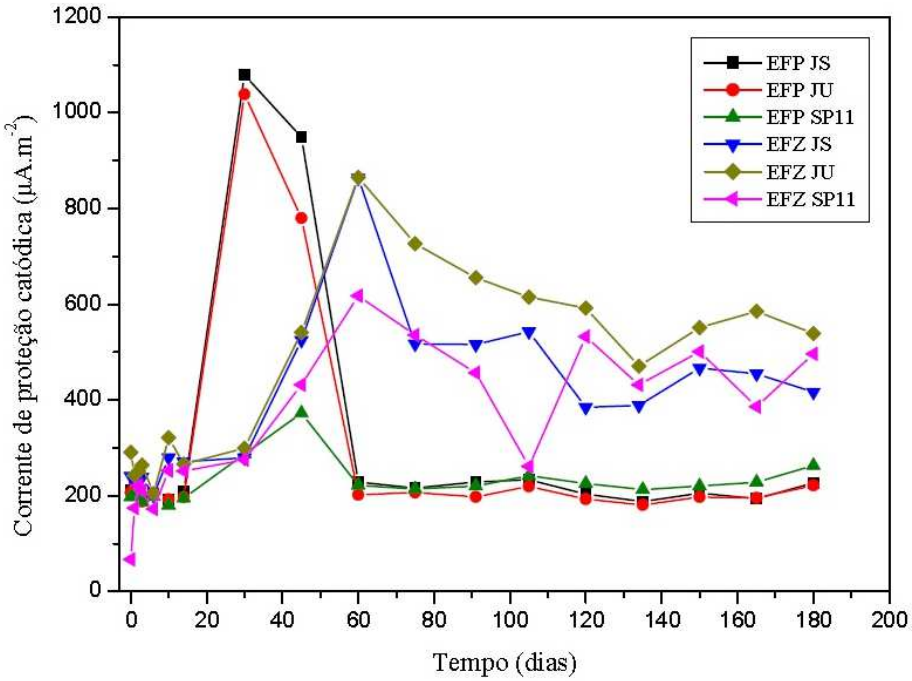


Figura 54: Corrente de proteção catódica aplicada aos corpos de prova durante o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica.

As medições da Figura 54 demonstram que, inicialmente, os corpos de prova pintados com EFZ demandaram mais corrente de PC, o que é modificado entre o 14° e o 45° dia de imersão com PC, quando as amostras pintadas com EFP e tratadas com JU Sa 2 ½ e JS Sa 2 ½ passam a demandar mais corrente, possivelmente devido ao início de um processo corrosivo no substrato das placas pintadas com EFP após ser atingido pelo eletrólito que permeou a película de tinta.

Entretanto, a partir do 60° dia observa-se que todas as amostras pintadas com EFP passam a demandar menos corrente de PC, cujos valores permanecem quase constantes até o final do ensaio, indicando uma estabilização do processo corrosivo. Esta menor demanda de corrente pode ser explicada pelo fato da tinta EFP estabelecer uma diminuição na diferença de potencial (ΔE) existente entre o potencial de corrosão da superfície oxidada e o potencial medido na superfície pintada, o que permite reduzir a corrente de corrosão no substrato, conforme explicado no item 2.3.3.4. Esta redução da ΔE é verificada pela tinta EFP à medida que o potencial do substrato se aproxima do potencial do revestimento, atingindo potenciais mais catódicos, uma vez que a magnetita, pigmento principal da EFP, ocorre em potenciais mais negativos, conforme pode ser identificado no diagrama da Figura 51. É esta diminuição da ΔE que permite à superfície metálica pintada com EFP se tornar praticamente equipotencial com o aumento do tempo de exposição do sistema pintado a um meio corrosivo.

No que se refere aos métodos de limpeza, as amostras pintadas com EFP e tratadas com JU Sa 2 ½ e com JS Sa 2 ½ apresentam uma demanda de corrente de PC ligeiramente inferior àquela das amostras tratadas com SP 11. Tal fato está associado a melhor qualidade da limpeza da superfície proporcionada pelo JU Sa 2 ½ e pelo JS Sa 2 ½ e, consequentemente, melhor proteção conferida pelo sistema de pintura contra os agentes corrosivos, o que faz com que os corpos de prova demandem menos corrente de PC.

No caso das amostras pintadas com EFZ, há aumento da demanda de corrente entre o 30° e o 60° dia, que também indica a existência de um processo corrosivo no substrato. Como a corrente de PC diminui a partir do 60° dia, sugere-se que houve a formação de uma película protetora de fosfatos no substrato, oriunda da ação do pigmento fosfato de zinco. Esta camada se tornou mais protetora com aumento do tempo de ensaio já que, em média, os valores de corrente passaram a cair a partir do 60° dia. Entretanto, dentre as preparações de superfície, o JU Sa 2 ½ apresentou a maior demanda de corrente. Tal fato se deve provavelmente à ocorrência de mais processos corrosivos no substrato dos corpos de prova tratados pelo JU Sa 2 ½, como foi identificado nas ilustrações da Figura 37 e na Tabela 19.

Apesar de a menor corrente de PC demandada pelas amostras pintadas com EFP, a avaliação da superfície metálica dos corpos de prova do ensaio de imersão com PC (Figura 37) indicou maior grau de corrosão no substrato das placas pintadas com esta tinta. Desta forma, a menor demanda de corrente de PC não implicou em menor grau de corrosão sob o revestimento para a tinta formulada com base no princípio das “ferrugens protetoras”, pois o produto de corrosão formado sob o revestimento possuía um potencial próximo daquele da EFP (menor diferença de potencial entre o sistema revestimento/substrato), o que diminuiu a corrente de corrosão e a continuação do processo corrosivo. Tal fato demonstra a importância do uso de uma resina com boas propriedades de barreira, umectação e aderência na formulação da tinta EFP, de modo a diminuir a incidência de corrosão no substrato devido à permeação do eletrólito através da película.

A evolução do potencial durante o ensaio de imersão-emersão alternada está na Figura 55. Vale salientar que as medições de potencial estão apresentadas apenas a partir do 31° dia, pois os dados só foram obtidos adequadamente a partir deste momento. Além disso, cada resultado apresentado na Figura 55 é a média entre os valores de potencial das amostras em triplicata.

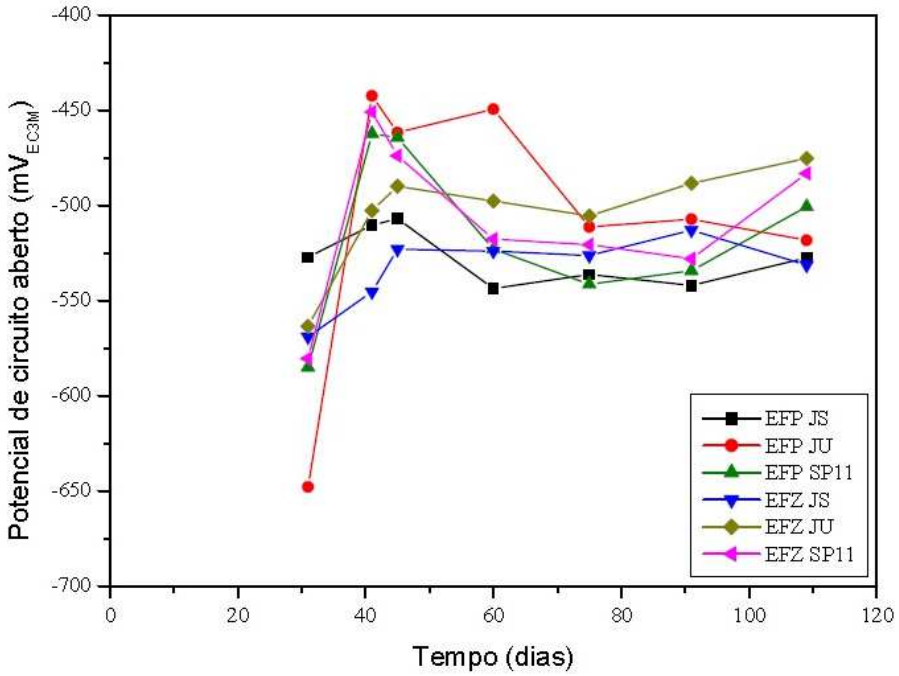


Figura 55: Potencial de circuito aberto dos corpos de prova durante o ensaio de imersão-emersão.

Na Figura 55 observa-se que os valores do potencial das amostras do ensaio de imersão-emersão ficam, na maior parte do tempo de ensaio, na faixa de -450 a -550 mV_{EC3M} (-200 a -350 mV_{eph}). No diagrama de Pourbaix da Figura 51, estes potenciais estão na região de domínio da magnetita (Fe_3O_4) para o pH na faixa de 6,1 a 6,6 verificado na solução deste ensaio. Isto justifica a presença de magnetita, de coloração preta (GENTIL, 2012), formada ao redor da incisão dos corpos de prova, conforme apresentado na Figura 47. Apesar de formar magnetita tanto nas amostras pintadas com EFZ como naquelas com EFP, somente nestas últimas houve a formação de um produto de corrosão aderente e contínuo, conforme discutido no item 4.3.1.4. Tal fato sugere que a formação deste produto foi favorecida nas placas pintadas com EFP, cuja pigmentação principal é com a própria magnetita.

De acordo com a discussão realizada no item 4.3.1.4, no ensaio de imersão-emersão o maior avanço de corrosão ocorreu nas amostras preparadas com SP 11, seguido do JS Sa 2 ½ e do JU Sa 2 ½, para ambos os sistemas de *primers*. Entretanto, os potenciais dos corpos de prova durante este ensaio não apresentaram diferenças significativas ou uma tendência de comportamento a partir do 45° dia, para ambos os esquemas de pintura. Analisando a Figura 47, é possível identificar que, nas amostras pintadas com EFP, o material aderente formado na região da incisão contribuiu com a película de tinta no controle do avanço de corrosão. Tal fato foi mais perceptível nas placas preparadas com JU Sa 2 ½: a maior aderência do revestimento nesta preparação somada à formação de um material aderente e “cicatrizante” na

região da incisão contribuíram para o menor avanço de corrosão nas amostras pintadas com EFP e tratadas com JU Sa 2 ½. Por outro lado, como este material aderente não se formou nas amostras pintadas com EFZ, pode-se afirmar que neste sistema de pintura foi a tinta (resina mais pigmentos) que exerceu o papel principal no combate ao avanço da corrosão a partir da incisão. Desta forma, apesar de as amostras pintadas com EFZ e com EFP apresentarem potenciais próximos (na faixa de -450 a -550 mV_{EC3M}) durante o ensaio de imersão-emersão, não houve indícios de desenvolvimento de produtos de corrosão com aderência similar nos sistemas pintados com EFZ, o que demonstra que esta formação é uma característica dos sistemas pintados com EFP.

A evolução do potencial com o tempo no ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% associado a medidas de impedância eletroquímica está apresentada na Figura 56. Os valores de potencial nesta Figura representam a medida de uma das duas células eletroquímicas montadas em cada corpo de prova pintado.

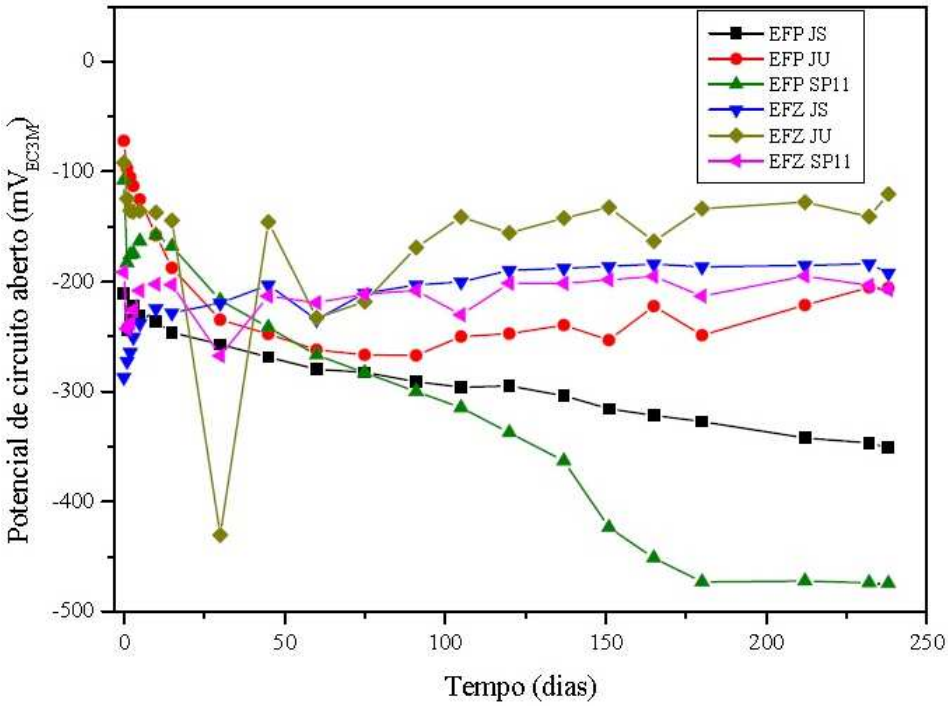


Figura 56: Potencial de circuito aberto dos corpos de prova durante o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% associado a medidas de impedância eletroquímica.

Observa-se na Figura 56 um comportamento similar entre estes potenciais do e aqueles do ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% sem PC. Na maioria dos corpos de prova, há uma queda inicial nos valores dos potenciais das amostras pintadas, geralmente associada a um processo corrosivo inicial no substrato. Entretanto, posteriormente os potenciais das

amostras pintadas com EFP continuam a diminuir, enquanto que os potenciais das placas pintadas com EFZ passam a assumir valores mais nobres. Tal comportamento está associado com os mecanismos de proteção das tintas estudadas, conforme já discutido: a EFP tem como princípio diminuir o ΔE entre a tinta e o substrato, o que leva o substrato a assumir, com o tempo, potenciais mais catódicos, até alcançar o potencial da tinta pigmentada com magnetita; já a EFZ possui o pigmento fosfato de zinco, que atua pelo mecanismo de passivação anódica, de modo que, com a formação da camada de fosfatos sobre a superfície metálica, interrompe-se o processo corrosivo, aumentando o potencial do substrato para valores mais anódicos.

No 30° dia do ensaio de impedância, nota-se que a amostra pintada com EFZ e tratada com JU Sa 2 ½ tem uma queda de potencial considerável quando comparada às demais amostras, o que indica a ocorrência de um processo corrosivo de maior intensidade. No entanto, o potencial desta amostra volta a assumir valores mais nobres nos dias subsequentes, sugerindo a estabilização da camada protetora de fosfatos formada sobre o substrato.

Comparando os métodos de preparação de superfície, as amostras JU Sa 2 ½ apresentam potenciais mais anódicos em ambos os sistemas de *primers*, seguida daquelas tratadas com o JS Sa 2 ½ e com o SP 11. O melhor desempenho do JU Sa 2 ½ é explicado pela melhor qualidade da limpeza e maior rugosidade proporcionada ao substrato. Além disso, nota-se que a curva de potencial da amostra pintada com EFP e com grau de limpeza SSPC SP 11 apresenta uma queda considerável entre o 137º e o 180° dia, que possivelmente está associada a um processo corrosivo mais intenso na superfície metálica. Posteriormente, o potencial não volta a assumir valores mais nobres, ficando praticamente constante, o que indica uma estabilização dos produtos de corrosão gerados sob o substrato. De fato, tal comportamento foi comprovado após a remoção da película e também será explicado através da análise dos diagramas de impedância.

4.3.2.2 **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

De forma a possibilitar uma melhor abordagem dos diagramas de Nyquist e Bode que serão discutidos, é apresentado na Figura 57 o aspecto visual dos corpos de prova, que ilustra o grau de corrosão existente nos subtratos após o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% associado a medidas de impedância eletroquímica. Cabe ressaltar que, durante este ensaio não foram observados empolamento, corrosão e fendimento na superfície ensaiada dos revestimentos.

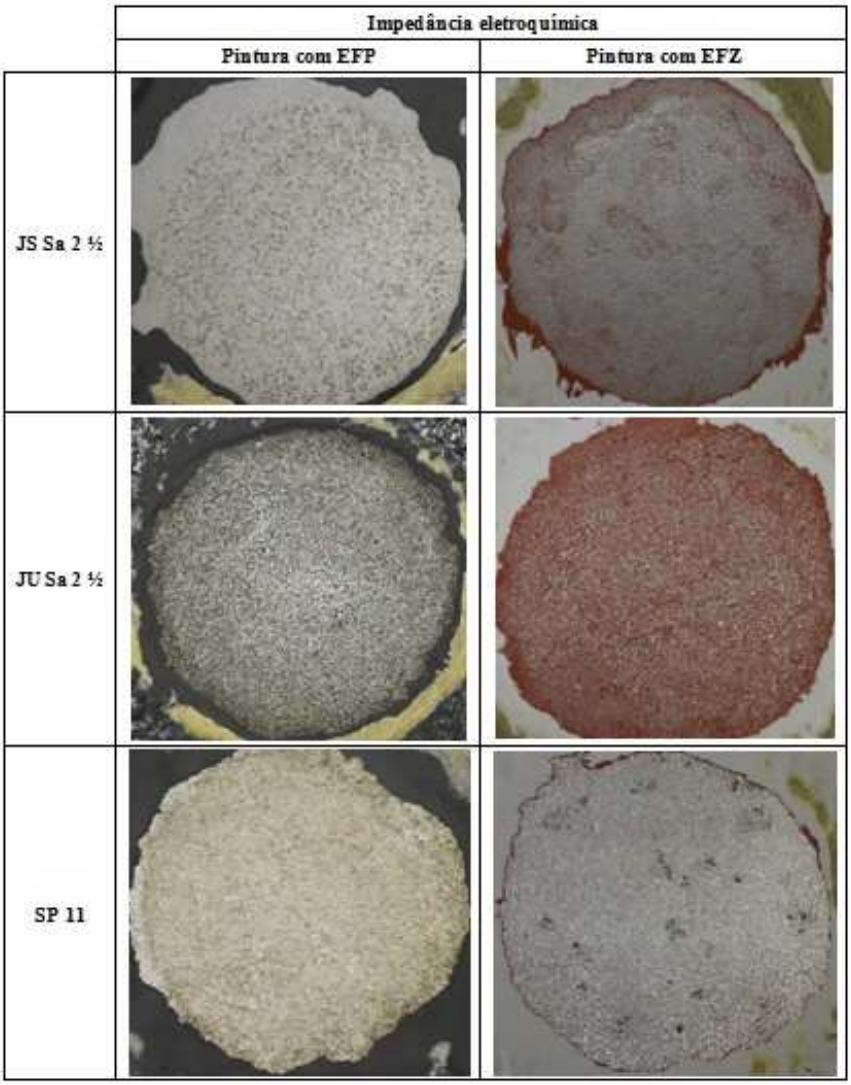


Figura 57: Ilustração do substrato dos corpos de prova após 5712 horas de ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com monitoramento por técnica de impedância eletroquímica.

O grau de corrosão do substrato dos corpos de prova após o ensaio, segundo a classificação da norma ASTM D610 (ASTM, 2008), é apresentado na Tabela 20.

Tabela 20: Grau de corrosão no substrato dos corpos de prova após 238 dias (5712 h) de ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com monitoramento por técnica de impedância eletroquímica.

	Impedância eletroquímica	
	Pintura com EFP	**Pintura com EFZ**
JS Sa 2 ½	4P[1]	8P/7P
JU Sa 2 ½	8P	7P
SP 11	1G[1]	7G/6G

1. O "P" representa a corrosão puntiforme ou *pinpoint rusting* e o "G" a corrosão geral ou *general rusting*.

Os diagramas de Nyquist e de Bode selecionados para as amostras pintadas com os sistemas de *primers* EFP e EFZ correspondem a 1, 15, 30, 91, 165 e 238 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%. Para permitir uma melhor análise e comparação dos resultados, optou-se por apresentar os diagramas por método de preparação de superfície. Como os diagramas de impedância das duplicatas foram semelhantes, neste estudo é reportado apenas o resultado de uma delas. Os diagramas ilustrados nas Figuras 58 e 59 referem-se à impedância das amostras JU Sa 2 ½.

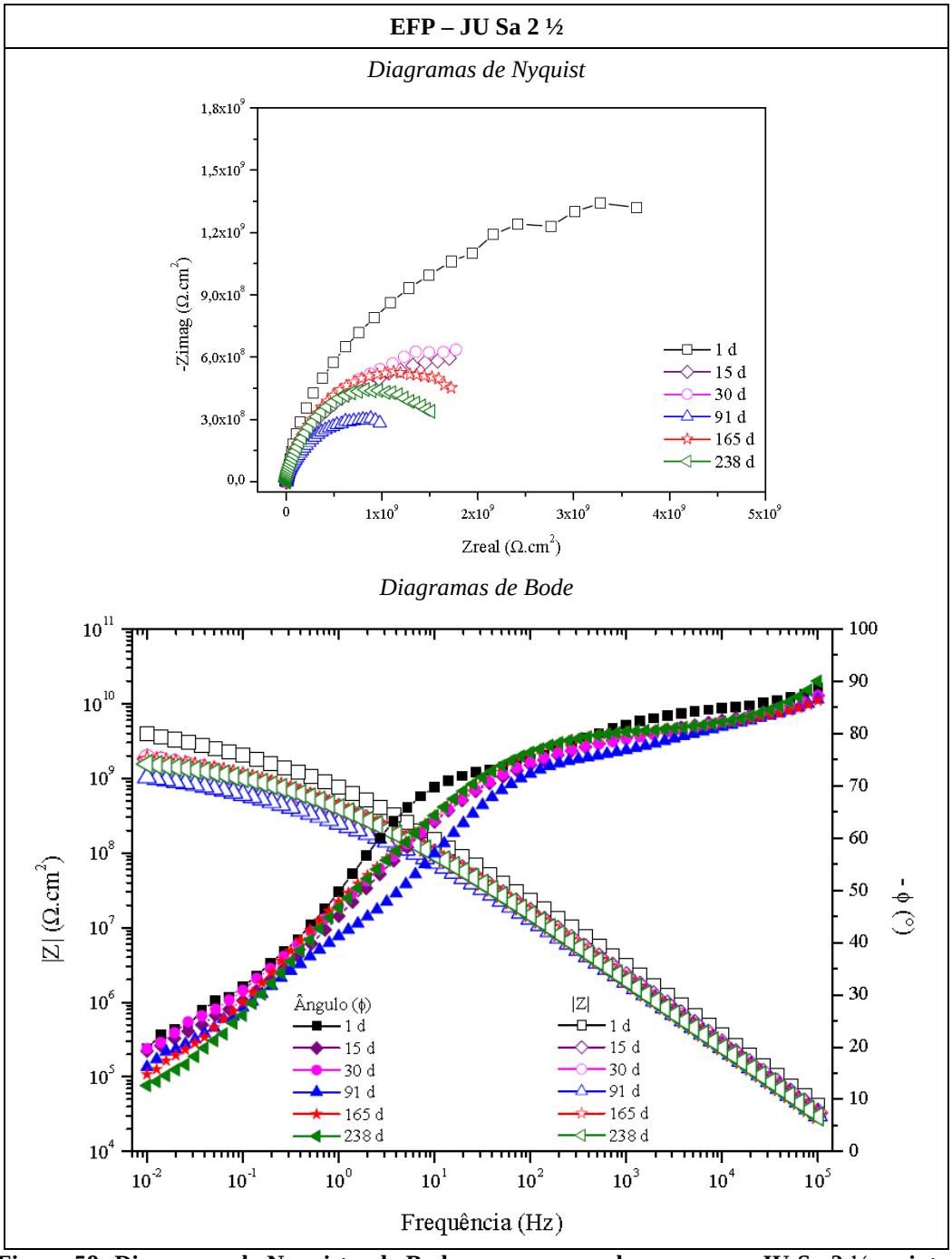


Figura 58: Diagramas de Nyquist e de Bode para o corpo de prova com JU Sa 2 ½ e pintado com EFP.

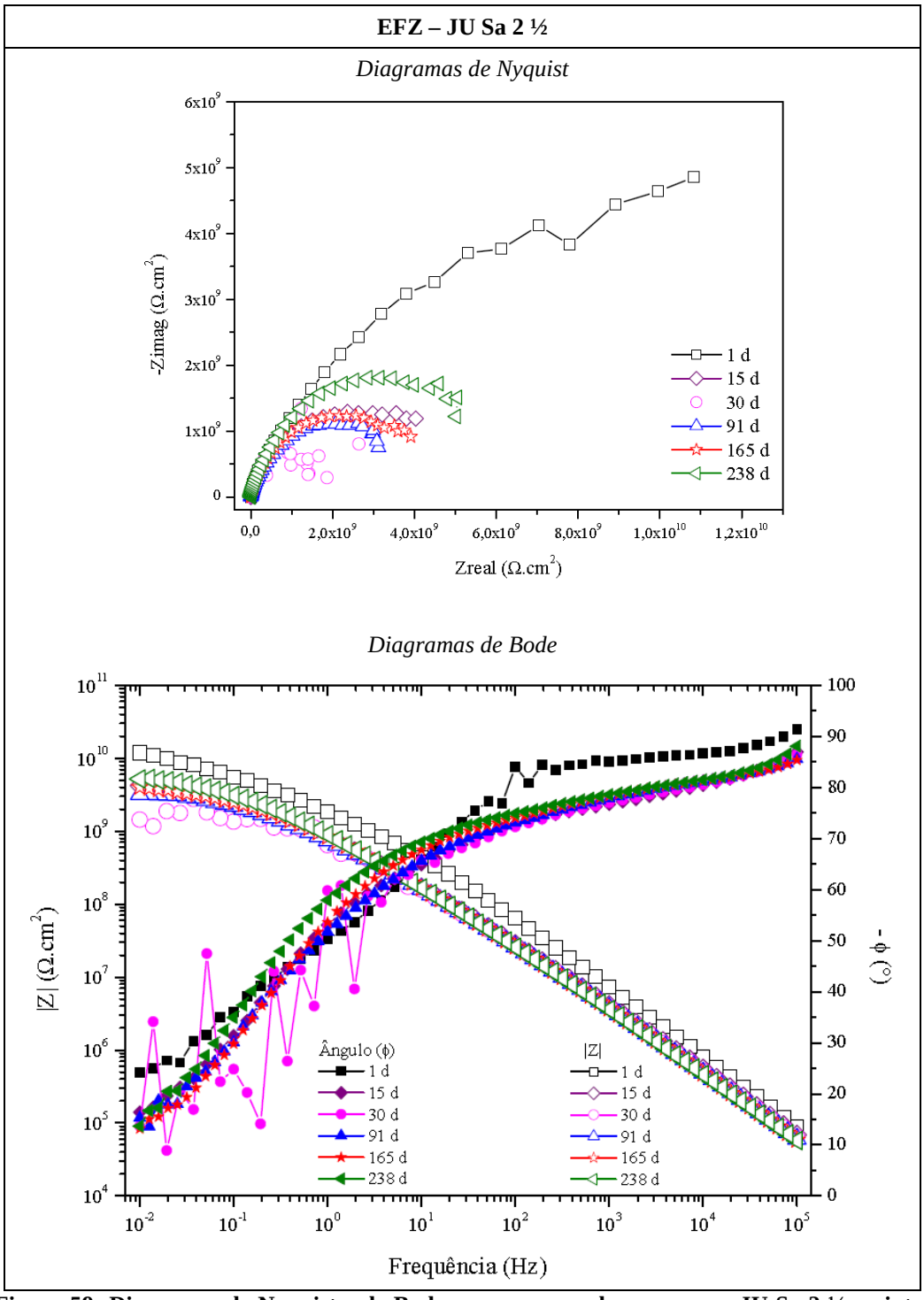


Figura 59: Diagramas de Nyquist e de Bode para o corpo de prova com JU Sa 2 ½ e pintado com EFZ.

Em geral, as tintas do tipo epóxi apresentam um comportamento clássico nos diagramas de impedância, ou seja, a diminuição das resistências em função do tempo devido ao aparecimento de pontos frágeis na película, assim como o aumento da capacitância devido à absorção de água e diagramas com múltiplas constantes de tempo quando ocorre corrosão no substrato metálico (SILVA, 2006).

Observa-se nos diagramas de Nyquist e de Bode das Figuras 58 e 59 que, até o 91° dia, a impedância e a resistência à polarização (Rp) tendem a diminuir com o tempo de imersão, apresentando oscilações nos valores do |Z| e Rp, que sempre são menores que os valores iniciais. Em ambos os sistemas de *primers*, todos os diagramas de Nyquist se caracterizam por pelo menos um arco capacitivo bem definido, apresentando em alguns casos dispersões nos valores da impedância em baixas frequências. Nos diagramas de Bode, fica mais evidente a presença de uma constante de tempo nos dois sistemas de pintura e em todas as medidas, uma vez que se observa uma inclinação nas curvas de ângulo de fase.

Após um dia de imersão em solução de NaCl 3,5%, ambos os sistemas de *primers* já não apresentam o comportamento de um capacitor perfeito, quando o ângulo de fase é 90° (reta paralela ao eixo horizontal do diagrama de Bode ou paralela ao eixo imaginário do diagrama de Nyquist) e a curva do módulo da impedância no diagrama de Bode é uma linha reta de inclinação -1. Entretanto, possuem alta impedância em baixa frequência, da ordem de $3{,}9x10^9$ $\Omega.cm^2$ para a tinta EFP e de $1{,}2x10^{10}$ $\Omega.cm^2$ para o sistema EFZ. Em baixas frequências, valores de impedância acima de 10^9 $\Omega.cm^2$ indicam um revestimento com proteção de boa a excelente (LOVEDAY, PETERSON e RODGERS, 2005). Além disso, tanto a amostra pintada com EFP como a pintada com EFZ possuem valores de ângulo de fase de 90°, em altas frequências, com patamares horizontais que declinam com a diminuição da frequência. As extensões destes patamares, juntamente com os altos valores do módulo de impedância, indicam que as duas amostras possuem um bom comportamento capacitivo. Entretanto, como estes patamares e o módulo de impedância são maiores para a placa pintada com EFZ, pode-se afirmar que esta pintura possui um comportamento mais capacitivo que a EFP, oferecendo assim uma maior proteção por barreira. Nos diagramas de Bode, o comportamento linear do |Z| em altas frequências no primeiro dia de ensaio, com posterior curvatura em baixas frequências, indica uma absorção de água pelos revestimentos, criando caminhos na película que posteriormente atingem o substrato.

Com 30 dias de ensaio, a amostra pintada com EFZ apresenta uma oscilação na curva do ângulo de fase de média a baixas frequências, região que corresponde aos fenômenos que ocorrem na interface metal/revestimento, o que sugere a ocorrência do contato entre o eletrólito e o substrato e a existência de um processo corrosivo na interface metal/revestimento ou a formação de um filme que dificulta a leitura da impedância para a amplitude do sinal senoidal empregada (10 mV). Tal fato pode ser verificado também no diagrama de Nyquist que apresenta uma grande dispersão nos valores de impedância. Este processo corrosivo também foi indicado durante o monitoramento do potencial desta amostra,

por ser observada uma grande queda no seu potencial (ver item 4.3.2.1). Com 91 dias de ensaio, os diagramas de Nyquist e de Bode para a EFZ voltam a apresentar oscilações de menor dimensão em baixas frequências e, a partir deste momento, é observado aumento no |Z| e na Rp, indicando que pode ter ocorrido a obstrução dos poros ou áreas corroídas com uma camada de fosfato decorrente da ação do pigmento fosfato de zinco. Cabe ressaltar que, a existência de poros ou de outros defeitos de pintura nas amostras pintadas leva o eletrólito a permear a película de tinta mais rapidamente.

Conforme dito anteriormente, até 91 dias de ensaio em geral se observa uma diminuição na impedância dos revestimentos, caso comumente reportado para uma tinta epóxi. Entretanto, a partir do 91° dia, nota-se que a placa pintada com EFP experimenta um aumento com posterior queda nos valores de impedância, enquanto a EFZ tem valores de impedância crescentes até o final do ensaio. O aumento posterior do |Z| e os maiores patamares observados na curva do ângulo de fase a altas frequências da amostra pintada com EFZ provavelmente estão associados com a barreira gerada por camadas de fosfatos do seu pigmento. Entretanto, após o ensaio e a remoção da pintura, a avaliação do substrato dos corpos de prova revelou a existência de corrosão tanto na amostra EFZ como na EFP, sendo em maior grau para aquela pintada com EFZ (ver Tabela 20). Tal fato pode ser explicado pela existência de mais poros na película de tinta da amostra com EFZ, o que proporcionou maior permeação de água e corrosão no substrato desta amostra, que pode não ter se alastrado devido à atuação do pigmento fosfato de zinco.

No caso da placa pintada com EFP, as oscilações no módulo da impedância, ora diminuindo ora aumentando, provavelmente ilustram os momentos em que o eletrólito atingia o substrato e em que o poro era recoberto por uma camada de produto de corrosão (magnetita), respectivamente. Tal fato demonstra que as tintas estudadas possuem cinéticas de deterioração e mecanismos de proteção diferentes. Ainda assim, ao final do ensaio o módulo de impedância em baixas frequências para a tinta EFP foi da ordem de $1{,}5 \times 10^9\ \Omega.cm^2$ e para a EFZ da ordem de $5{,}2 \times 10^9\ \Omega.cm^2$, que são valores considerados bons para a proteção de um metal pelo revestimento (LOVEDAY, PETERSON e RODGERS, 2005).

Cabe ressaltar que a existência de corrosão no substrato das amostras pintadas com EFZ, mesmo com o aumento da impedância a partir do 91° dia de ensaio, ilustra o fato de que as características do revestimento podem dificultar a detecção da corrosão. Se as propriedades de barreira da película de tinta são boas, o alto valor da resistência do revestimento ou da resistência de poro pode encobrir a presença do processo corrosivo, representados pela Rp e pela C_{dl}. Estes parâmetros só aparecem nas medidas de impedância se as suas impedâncias

forem da mesma magnitude da resistência do revestimento (LOVEDAY, PETERSON e RODGERS, 2004).

As Figuras 60 e 61 apresentam os diagramas de Nyquist e de Bode para as amostras JS Sa 2 ½.

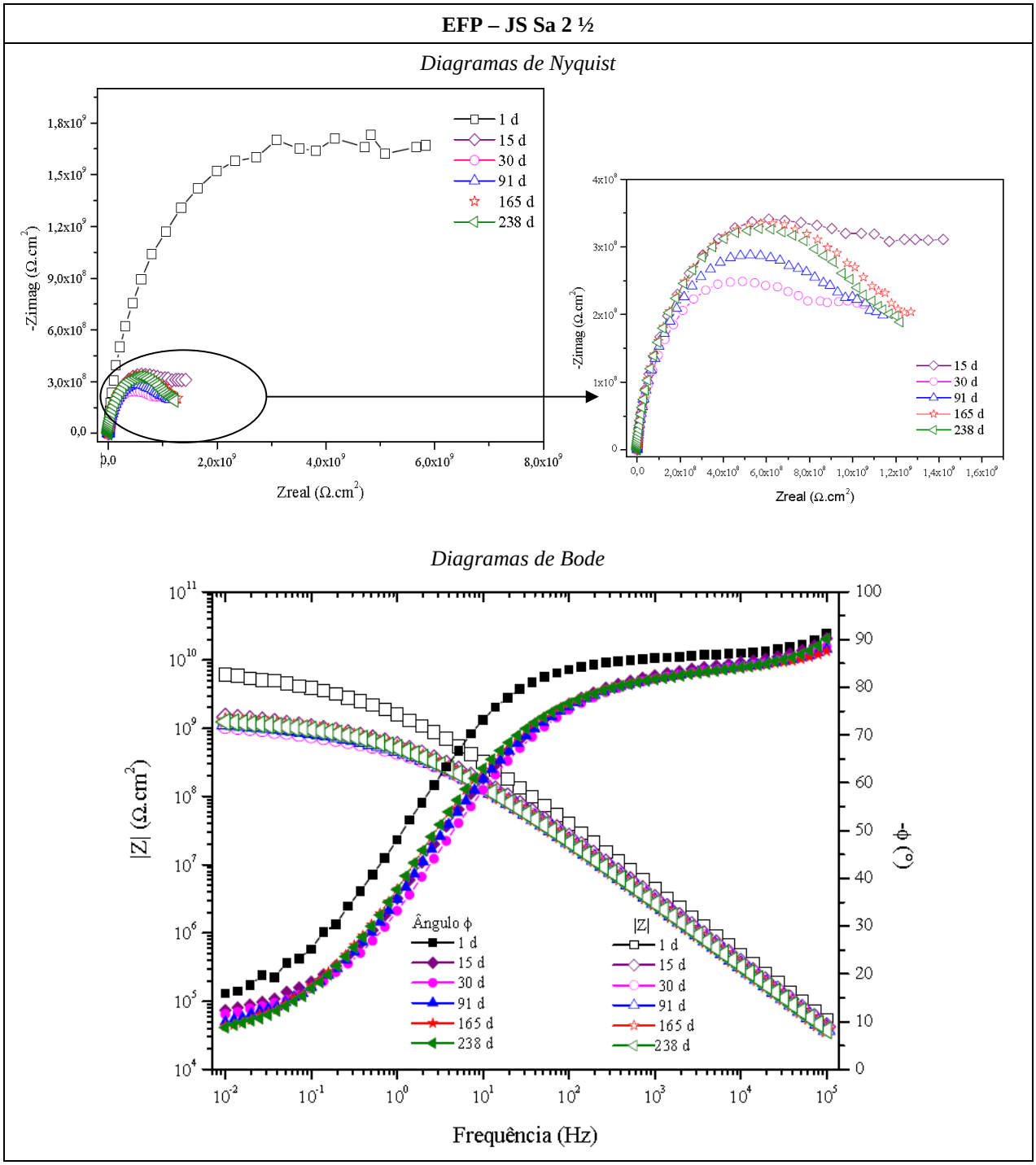
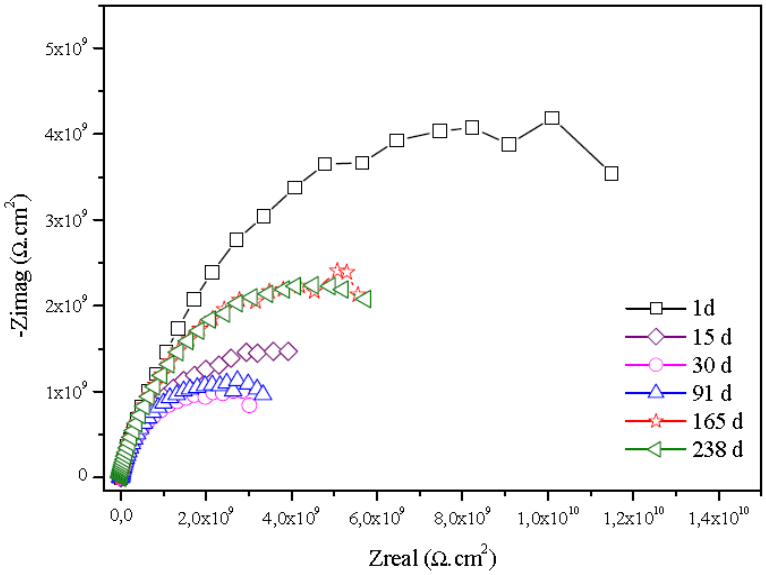


Figura 60: Diagramas de Nyquist e de Bode para o corpo de prova com JS Sa 2 ½ e pintado com EFP.

EFZ – JS Sa 2 ½

Diagramas de Nyquist



Diagramas de Bode

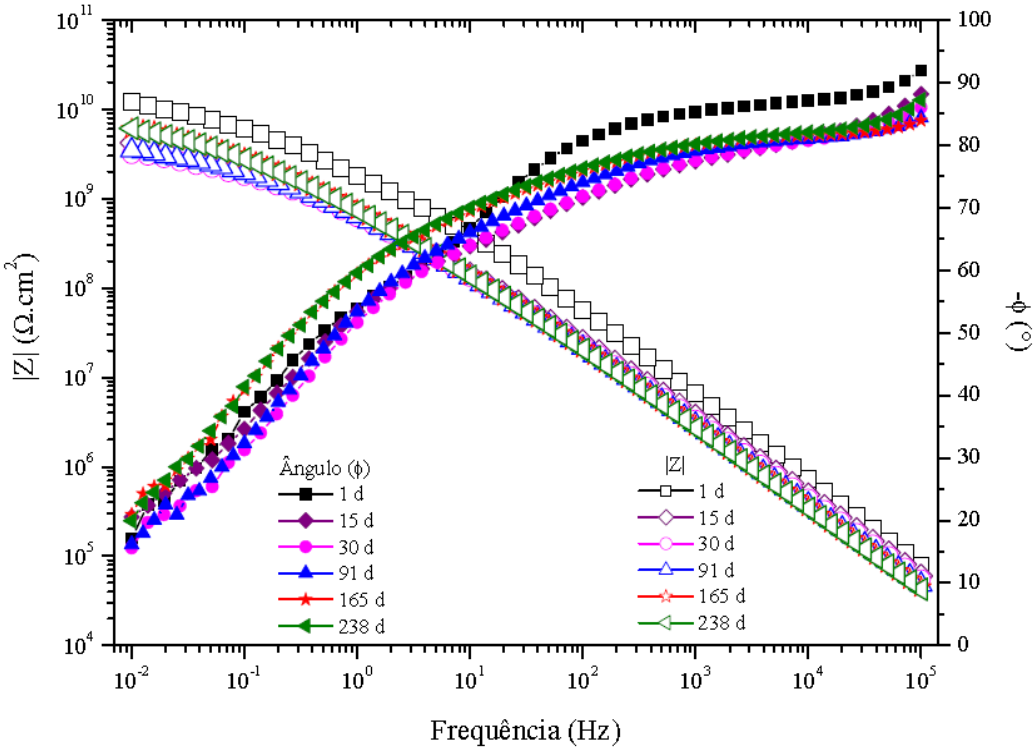


Figura 61: Diagramas de Nyquist e de Bode para o corpo de prova com JS Sa 2 ½ e pintado com EFZ.

O comportamento dos corpos de prova com JS Sa 2 ½ foi semelhante ao observado nas amostras com JU Sa 2 ½: uma diminuição nos valores do módulo de impedância e da Rp até o 91° dia para ambos os sistemas de pintura, com posterior aumento destes parâmetros para a

amostra pintada com EFZ e oscilação de valores (ora aumentando, ora diminuindo) para a placa pintada com EFP.

No primeiro dia de imersão, tanto a EFP quanto a EFZ possuíam valores de ângulo de fase de 90° em altas frequências, com patamares horizontais de extensão igual ou superior aos das amostras JU Sa 2 ½, indicando uma característica capacitiva aos revestimentos. Além disso, estes corpos de prova também apresentaram altos valores de impedância em baixas frequências, sendo da ordem de $6{,}1x10^9$ $\Omega.cm^2$ para a EFP e de $1{,}2x10^{10}$ $\Omega.cm^2$ para a EFZ, demonstrando assim a boa resistência dos revestimentos. Entretanto, as duas amostras apresentaram uma constante de tempo durante todo o ensaio.

Apesar da amostra pintada com EFP possuir altos valores de impedância no primeiro dia de ensaio, ela demonstra uma maior queda do |Z| após 15 dias de imersão quando comparada à amostra pintada com EFZ, indicando maior degradação da tinta EFP no início do ensaio.

Com 30 dias de imersão, as amostras pintadas com EFP e EFZ apresentaram os menores valores de impedância de todo o ensaio. Nas amostras com JU Sa 2 ½, os menores valores de impedância a baixa frequência ocorreram com 30 dias de ensaio para a EFZ e com 90 dias de ensaio para a EFP. Tal fato demonstra que o tipo de preparação de superfície influenciou o desempenho da EFP, que permaneceu com maiores valores de impedância por mais tempo quando tratada com jateamento abrasivo úmido. Além disso, novamente isto demonstra que a cinética de degradação dos revestimentos é diferente.

O aumento de impedância reportado a partir de 91 dias de imersão no corpo de prova pintado com EFZ e tratado com jateamento abrasivo seco pode ser atribuído novamente à formação de camadas de fosfato nos poros onde ocorreu corrosão. Por outro lado, as oscilações nos módulos de impedância observadas para a amostra pintada com EFP podem ser atribuídas aos processos corrosivos ocorridos na interface metal/revestimento, gerando produtos de corrosão que obstruíam os poros no revestimento. Este fato é corroborado pelo aspecto visual do substrato após o ensaio de impedância: a amostra pintada com EFP apresentou maior grau de corrosão no substrato. Isto se reflete também no módulo de impedância ao final do ensaio: |Z| era menor para a placa pintada com EFP ($1{,}2x10^9$ $\Omega.cm^2$) do que para aquela pintada com EFZ ($6{,}1x10^9$ $\Omega.cm^2$); e a diferença entre os valores final e inicial do |Z| também foi maior para a amostra com EFP, indicando um maior processo de degradação para este sistema de *primers*.

As Figuras 62 e 63 apresentam os diagramas de Nyquist e de Bode para as amostras SP 11 pintadas com EFP e EFZ, durante o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com monitoramento pela técnica de impedância.

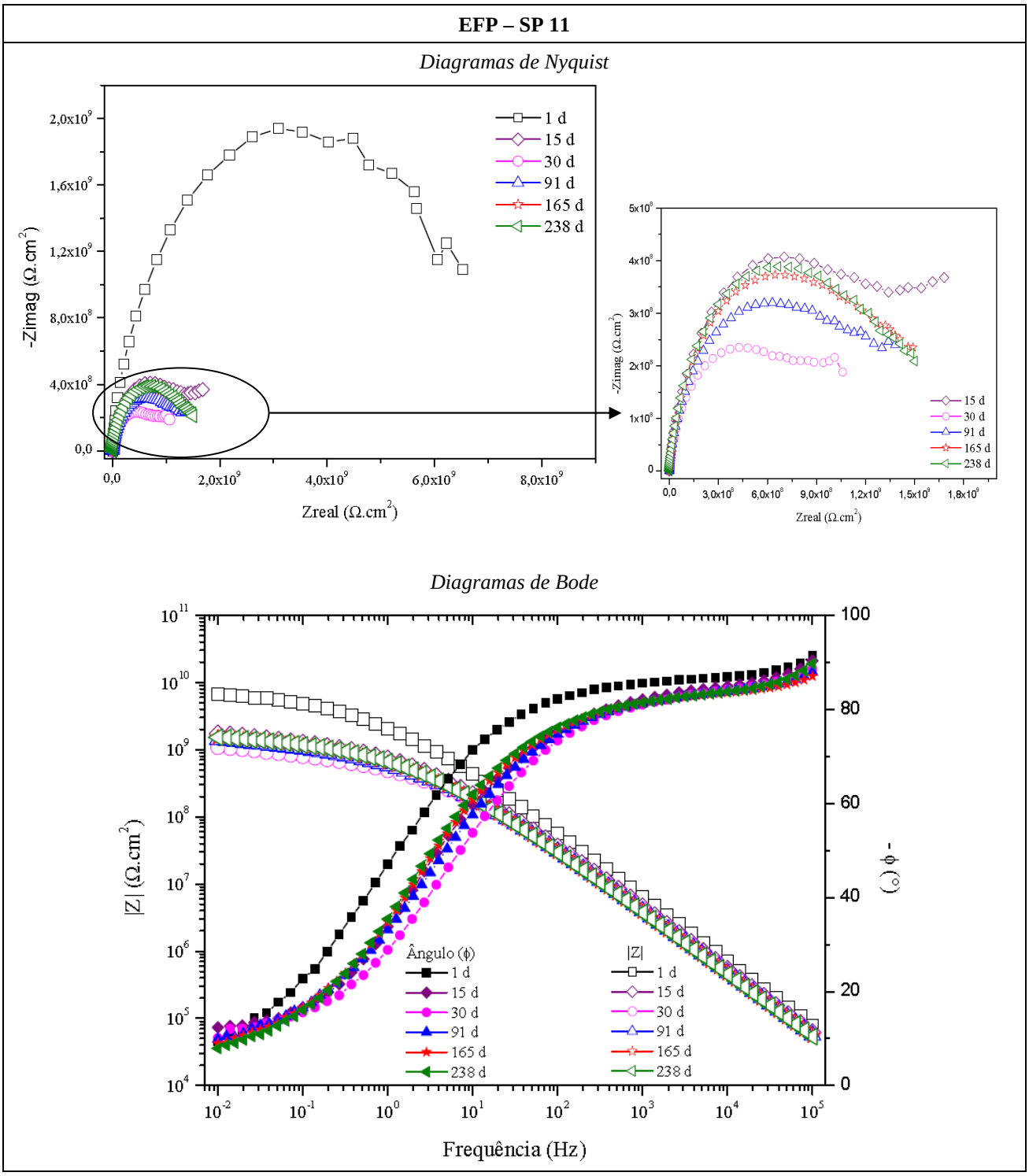
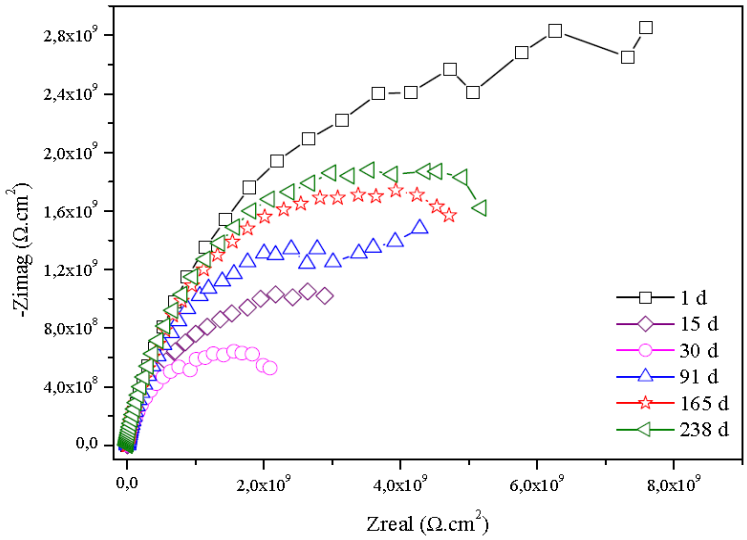


Figura 62: Diagramas de Nyquist e de Bode para o corpo de prova com SP 11 e pintado com EFP.

EFZ – SP 11

Diagramas de Nyquist



Diagramas de Bode

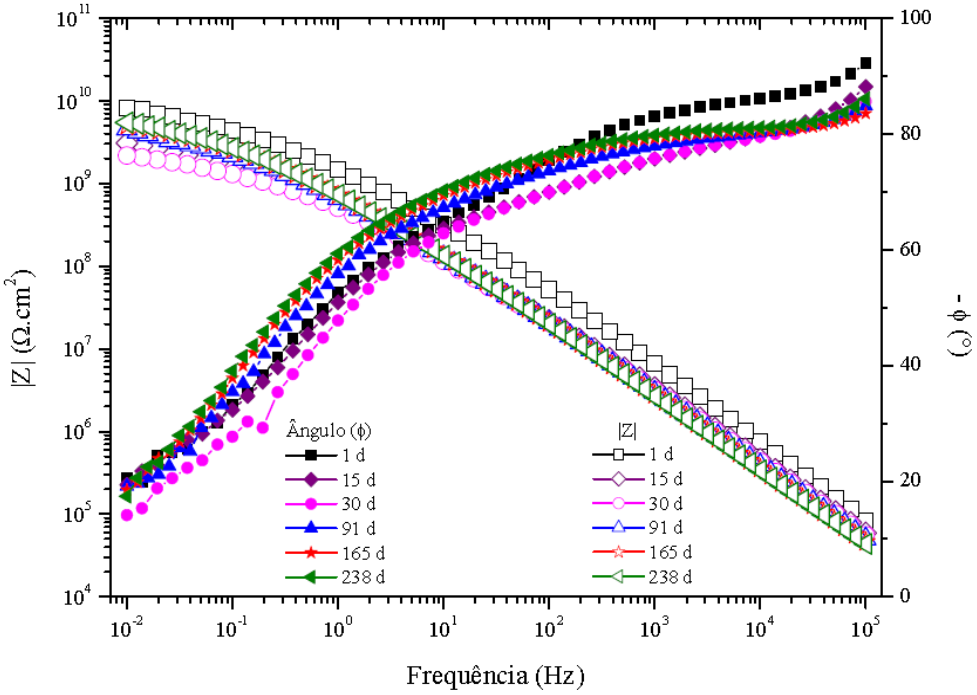


Figura 63: Diagramas de Nyquist e de Bode para o corpo de prova com SP 11 e pintado com EFZ.

Avaliando os diagramas das Figuras 62 e 63, nota-se a existência de uma constante de tempo para os dois sistemas de *primers* ao longo do ensaio. Também são observados altos valores de impedância no 1° dia de imersão, assim como um comportamento capacitivo dos revestimentos (ângulos de fase em altas frequências em 90°). Os |Z| a baixas frequências são altos tanto para a EFP (cerca de $6{,}6 \times 10^9$ Ω.cm^2) como para a EFZ (cerca de $8{,}1 \times 10^9$ Ω.cm^2), sendo portanto revestimentos com boas propriedades de barreira.

Assim como para as placas com JS Sa 2 ½, há uma queda do módulo de impedância para a amostra pintada com EFP e com grau de limpeza SSPC SP 11 após 15 dias de imersão, indicando um processo de degradação mais acelerado para esta tinta. Como nos demais casos, após o 15° dia não se observa mudanças pronunciadas de diminuição do |Z| (resistência), indicando que a tinta já estaria na condição de máxima permeação possível de água. Estudos sobre a avaliação de impedância de tinta epóxi sobre o substrato de aço carbono indicam que após 7 dias de imersão em solução salina, a tinta epóxi estaria na sua condição de máxima permeação (AMORIM *et al.*, 2016).

Diferentemente do observado nas demais preparações de superfície, após 91 dias de imersão houve um aumento da impedância da amostra pintada com EFP. Este aumento no |Z| pode ser atribuído à maior quantidade de produtos de corrosão gerada no substrato, que passa a contribuir como uma barreira adicional à passagem de eletrólito. De fato, ao remover a película de tinta no final do ensaio, observou-se que o produto de corrosão se constituía de uma camada uniforme na superfície metálica (ver Figura 57), o que é coerente com as medidas de impedância por ser uma barreira adicional. Este composto uniforme e estável na amostra com grau de limpeza SSPC SP 11 não foi observado nas amostras dos demais métodos de preparação de superfície, onde se verificou produtos de corrosão com distribuição puntiforme.

O comportamento da amostra pintada com EFZ foi equivalente aos casos anteriores: houve diminuição no |Z|, com posterior aumento a partir do 91° dia de imersão. Tal fato sugere que para a EFZ não houve um favorecimento à formação de um óxido uniforme sobre a superfície como ocorreu na EFP, sendo a atuação do pigmento fosfato de zinco o fator predominante para o aumento do seu |Z| após 91 dias de imersão. No caso da EFP, a formação de produto de corrosão uniforme foi favorecida no SP 11 por sua preparação de superfície possibilitar que mais contaminantes fiquem no substrato.

5 CONCLUSÃO

A seguir são apresentadas as principais conclusões deste trabalho.

Com relação à preparação de superfície:

– O jato abrasivo úmido Sa 2 ½ apresentou melhor desempenho nos ensaios acelerados de corrosão, seguido do jato abrasivo seco Sa 2 ½ e, por último, do tratamento mecânico por ferramentas mecânico-rotativas ao grau SSPC SP 11. Este fato confirma que o jato úmido promoveu uma boa qualidade na limpeza do substrato. Tal resultado também foi influenciado pela maior rugosidade das amostras tratadas pelo jato úmido.

– O jato abrasivo seco ao grau Sa 2 ½ conferiu melhor desempenho que o tratamento mecânico na maioria dos ensaios, devido ao seu melhor grau de limpeza do substrato.

– Nos ensaios eletroquímicos, as amostras preparadas por jato úmido apresentaram potenciais mais anódicos (mais nobres) em ambos os sistemas de *primers*, seguida das amostras tratadas com o jato seco e ao grau SSPC SP 11. Tal fato sugere que a preparação de superfície tem influência significativa no comportamento dos revestimentos durante a exposição deles ao ambiente corrosivo.

– Na impedância eletroquímica, os corpos de prova preparados com jato úmido apresentaram a menor queda nos valores do módulo de impedância durante os 238 dias de ensaio, assim como menos produto de corrosão no substrato, quando comparados aos demais métodos de preparação de superfície.

– A EFP mostrou-se pouco tolerante a superfícies tratadas mecanicamente ao grau de limpeza SSPC SP 11.

Com relação aos sistemas de *primers*:

– O sistema EFZ apresentou melhor desempenho na maioria dos ensaios acelerados de corrosão, mantendo melhor aderência, menor avanço de corrosão e delaminação a partir da incisão, menor grau de corrosão no substrato e menor delaminação catódica. Este resultado pode ser atribuído à sua melhor aderência e umectação e à ação anticorrosiva do pigmento fosfato de zinco.

– Nos ensaios eletroquímicos, foram observados potenciais mais nobres para os sistemas pintados com EFZ devido ao mecanismo de proteção por inibição anódica conferido pelo fosfato de zinco. No caso dos sistemas com EFP, foram identificados potenciais mais catódicos, uma vez que o seu mecanismo de proteção visa a diminuir a diferença de potencial

entre a tinta pigmentada com magnetita e PAni e o substrato, levando a superfície metálica a assumir, com o tempo, potenciais mais negativos relativos à região de domínio da magnetita no diagrama de Pourbaix. Neste trabalho, a curva de evolução do potencial com o aumento do tempo do ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% associado à técnica de impedância (Figura 56) demonstrou uma tendência das amostras pintadas com EFP a atingirem estes potenciais. Entretanto, para o período monitorado do ensaio de imersão sem PC não foram observados valores de potencial próximos de -650 mV_{EC3M} para as amostras pintadas com EFP, possivelmente porque, para o tempo de ensaio avaliado, não foi alcançada a "equipotencialidade" de toda a superfície ensaiada das amostras, havendo predominância dos efeitos de barreira do filme que manteve as placas em potenciais mais nobres.

– Os diagramas de impedância indicaram que os dois sistemas de *primers* possuem boas propriedades de barreira no início da imersão em solução de NaCl 3,5%, entretanto a cinética de degradação da EFP é mais rápida que a da EFZ.

– Durante o ensaio de imersão-emersão alternada, houve a formação de um produto de corrosão uniforme e aderente na área da incisão dos corpos de prova pintados com EFP, cuja coloração preta sugere a formação de magnetita. Este produto contribuiu com a película de tinta para aumentar a proteção por barreira no local, evitando maior permeação dos agentes corrosivos a partir da incisão. Sugere-se que a formação deste produto é mais favorável nos casos de corrosão atmosférica.

Com relação ao comportamento dos revestimentos sob proteção catódica:

– O sistema EFZ é mais compatível com sistema de proteção catódica que o EFP, pois apresentou menor delaminação catódica e menor avanço de corrosão e de delaminação a partir da incisão no ensaio de imersão com proteção catódica.

– A EFP demandou menor corrente de proteção catódica durante o ensaio de imersão, mas esta menor demanda de corrente não implicou em menor grau de corrosão no substrato pintado com este revestimento.

– A preparação de superfície influencia a tolerância do sistema de pintura aos efeitos adversos da proteção catódica (como o aumento de pH nas áreas de dano mecânico). É possível afirmar que, se a tinta estiver bem aderida ao substrato em decorrência de uma rugosidade e de uma limpeza da superfície adequadas, os efeitos dos danos causados no revestimento devido às reações catódicas são diminuídos. Esta afirmação é validada pelo melhor desempenho das amostras preparadas com jato abrasivo úmido nos ensaios que envolvia proteção catódica, seguidas daquelas preparadas por jato abrasivo seco e por SP 11.

– A corrente de proteção catódica não conseguiu alcançar toda a superfície metálica a ser protegida nos locais onde o revestimento apresentou descolamento.

– A proteção catódica diminuiu a aderência dos revestimentos nas áreas próximas à incisão nas películas. Isto ocorre devido às reações catódicas existentes no local, que promovem o aumento do pH e a perda de adesão da película ao substrato na área do dano mecânico. Portanto, além empregar tintas resistentes à ação do meio corrosivo e aos efeitos deletérios da proteção catódica, para garantir uma boa proteção anticorrosiva de estruturas metálicas, é indispensável efetuar uma adequada preparação de superfície nelas.

Com relação à EFP:

– Foi possível atestar que esta tinta diminui a diferença de potencial entre a superfície metálica e a tinta aplicada, reduz a quantidade de corrente requerida para a proteção catódica e, em certos meios corrosivos, pode favorecer a formação de produtos de corrosão que auxiliam a película de tinta na proteção por barreira.

– Entretanto, como a existência de produtos de corrosão sob um filme de tinta prejudica a aderência do revestimento, é possível afirmar que a formulação testada nesta dissertação não apresentou desempenho totalmente satisfatório. É necessário combinar as boas propriedades de uma resina, como barreira, aderência e umectação, aos efeitos positivos dos pigmentos da tinta EFP para obter melhores resultados.

– Ao avaliar a interação entre o pigmento e a resina da tinta EFP, observou-se que o seu desempenho foi determinado pela propriedade de barreira da película de tinta enquanto não houve falhas na camada. Nas superfícies em que houve falhas, o pigmento tornou-se fator predominante neste desempenho. Este fato foi claramente observado no ensaio de imersão-emersão alternada, onde o pigmento auxiliou a resina na proteção anticorrosiva do substrato.

Com relação à possibilidade de emprego das tintas EFP e EFZ na indústria naval:

– A tinta EFZ empregada atualmente na MB apresentou bom desempenho para as condições de preparação de superfície utilizadas nas suas Bases Navais, em especial o jato abrasivo úmido, e boa tolerância ao sistema de proteção catódica usado nos seus navios, sendo assim uma adequada proteção anticorrosiva das áreas imersas das suas embarcações.

– A tinta EFP se mostrou incompatível com superfícies metálicas com baixa rugosidade e com tratamento mecânico ao grau SP 11. Apesar disso, apresenta um grande potencial de aplicabilidade na indústria por apresentar alguns resultados com desempenho semelhante ao da tinta EFZ ao ser aplicada sobre substrato tratado com jateamento abrasivo úmido. Desta

forma, recomenda-se que antes de ser empregada na pintura de estruturas marítimas, sejam efetuadas alterações na sua formulação, de forma a fabricá-la com maior umectação e melhores propriedades de barreira, o que melhorará o seu desempenho.

6 ESTUDOS FUTUROS E SUGESTÕES

As seguintes sugestões são apresentadas como temas para futuros trabalhos:

– Desenvolver uma tinta formulada com “ferrugem protetora” tolerante à umidade residual e com uma resina com boas propriedades de barreira, aderência e umectação, mantendo um bom equilíbrio dos solventes, agentes niveladores, tixotrópicos e outros aditivos.

– Estudar o mecanismo reacional da tinta formulada com “ferrugem protetora”, de forma a propor um mecanismo eletroquímico que elucide os efeitos termodinâmicos e cinéticos que influenciam na interação da sua resina com os pigmentos (magnetita e polianilina).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. *Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 15488: Pintura industrial - Superfície metálica para aplicação de tinta - Determinação do perfil de rugosidade*. ABNT 2007. 1p.

ABNT. *Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 10443: Tintas e vernizes - Determinação da espessura da película seca sobre superfícies rugosas - Método de ensaio*. ABNT 2008. 6p.

ABNT. *Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 15158: Limpeza de superfícies de aço por compostos químicos*. ABNT 2016. 3p.

ÁGUAS DE NITERÓI. *Informações sobre a qualidade da água conforme Decreto n°5440 de 04/05/2005 - Relatório de Qualidade da Água Dezembro 2016*. Disponível em: http://www.grupoaguasdobrasil.com.br/aguas-niteroi/wp-content/blogs.dir/2/files/2017/01/Informa%C3%A7%C3%B5es-dezembro-2016.pdf. Acesso em: 30 dez. 2017.

ALLEN, B. Evaluating UHP Waterjetting for Ballast Tank Coating Systems. *PCE*, p. 38, October 1997.

AMADO, F. D. R. *Produção e Aplicação de Membranas com Polímeros Convencionais e Polianilina para Uso em Eletródiálise no Tratamento de Efluentes Industriais*. 143p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM/UFRGS. Porto Alegre. 2006.

AMORIM, C. D. C. et al. Efeito da preparação de superfície de aço carbono na formação de produtos de corrosão sob tinta epóxi. *INTERCORR 2016*, Búzios/RJ, v. 246, 2016. ABRACO, 11p.

ANCO BLAST EQUIPAMENTOS E SERVIÇOS LTDA. *Certificado de Análise n° 0100/2016*. Rio de Janeiro. 2016.

APPLEMAN, B. R. Advances in Technology and Standards for Mitigating the Effects of Soluble Salts. *Journal of Protective Coatings & Linings*, v. 19, n. 5, p. 42-47, May 2002.

ARAUJO, W. S. et al. Undoped polyaniline anticorrosive properties. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 1307 - 1312, 2001.

ARMELIN, E. et al. Corrosion Protection with Polyaniline and Polypyrrole as Anticorrosive Additives for Epoxy Paint. *Corrosion Science*, v. 50, n. 3, p. 721–728, Mar. 2008. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2007.10.006.

ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook - Properties and Selection:* Irons Steels and High Performance Alloys. 10. ed. U.S.A.: ASM International, 1993. 2520 p.

ASTM. *American Society for Testing and Materials. ASTM B117. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.* West Conshohocken: ASTM International, 2011. 12p.

ASTM. *American Society for Testing and Materials. ASTM D610. Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces.* West Conshohocken: ASTM International, 2008 (Revised 2012). 6p.

ASTM. *American Society for Testing and Materials. ASTM D4541: Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers*. West Conshohocken: ASTM International, 2009. 16p.

ASTM. *American Society for Testing and Materials. ASTM G8. Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings*. West Conshohocken: ASTM International, 1996 (Reapproved 2010). 9p.

BARBOSA, V. F. F. *Aspectos Eletroquímicos de Sistemas de Pinturas Formuladas à Base de Ferrugens Protetoras*. 118f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 1993.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods:* Fundamentals and Applications. 2ª. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2001.

BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G. S.; SIMÕES, A. M. Comparative Electrochemical Studies of Zinc Chromate and Zinc Phosphate as Corrosion Inhibitors for Zinc. *Progress in Organic Coatings*, v. 52, p. 339–350, 2005.

BEAUNIER, L. et al. *Surface Technology*, v. 4, p. 237, 1976.

CASTELA, A. S.; SIMÕES, A. M. Assessment of water uptake in coil coatings by capacitance measurements. *Progress in Organic Coatings*, v. 46, p. 55 - 61, 2003. Elsevier Science B.V.

DNV. *Recommended Practice DNV-RP-B401: Cathodic Protection Design*. Det Norske Veritas, 2010. 37p.

ELETROBRAS. *Norma Técnica da Eletrobras. NE-003: Jateamento Abrasivo e Hidrojateamento de Aço Carbono*. 1ª ed. Rio de Janeiro: Eletrobras, 2016. 21p.

ELETROBRAS. *Norma Técnica da Eletrobras. NE-009: Classificação de Grau de Degradação em Pintura*. 1ª ed. Rio de Janeiro: Eletrobras, 2016. 9p.

ESCOBAR, D. M. et al. Electrochemical Assessment of Magnetite Anticorrosive Paints. *Revista de Metalurgia*, Madrid, v. Extr., p. 97-103, 2003.

FAZENDA, J. M. R. *Tintas e vernizes – Ciência e Tecnologia*. 3. ed. São Paulo: Blucher – ABRAFATI, 2005. 362 p.

FORSGREN, A.; APPELGREN, C. Comparison of Chloride Levels Remaining on the Steel Surface After Various Pretreatments. *Proceedings of PCE 2000*, Genoa - Italy (Pittsburgh, PA: Technology Publishing Co.), March 8-10, 2000.

FUENTE, D. D. L.; CHICO, B.; MORCILLO, M. The effects of Soluble Salts at the Metal/Paint Interface: Advances in Knowledge. *Portugaliae Electrochimica Acta*, Madrid, v. 24, p. 191-206, 2006.

GARDNER/SWARD. *Paint Testing Manual - Physical and chemical examination of paints, varnishes, lacquers, and colors. 13ª ed.* [S.l.]: ASTM - STP 500, 1972.

GENTIL, V. *Corrosão*. 6ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 360 p.

GOUDAR, J. V. D. O. *Proteção catódica e a formação de camadas calco-magnesianas em aço carbono*. 82 f. Projeto de Final de Curso - Escola de Química/UFRJ. Rio de Janeiro, 2017.

GRAY, L. G. S.; APPLEMAN, B. R. Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Tool To Predict Remaining Coating Life? *Journal of Protective Coatings & Linings*, p. 66 -74, feb. 2003. Disponível em: www.paintsquare.com. Acessado em: 17OUT17.

IMO. *International Maritime Organization. Resolution MSC 215 (82): Performance Standard for Protective Coatings for Dedicated Seawater Ballast Tanks in All Types of Ships and Double-Side Skin Spaces of Bulk Carriers*. IMO, adotada em 8 de dezembro de 2006. 20p.

ISO. *International Organization for Standardization. ISO 12944-2: Paints and Varnishes — Corrosion Protection of Steel Structures by Protective Paint Systems – Part 2: Classification of Environments.* Switzerland: ISO, 1998. 7p.

ISO. *International Organization for Standardization. ISO 8504-2: Preparation of steel substrates before application of paints and related products – Surface preparation methods – Part 2: Abrasive blast-cleaning*. Switzerland: ISO, 2000. 13p.

ISO. *International Organization for Standardization. ISO 4628-2: Paints and varnishes — Evaluation of degradation of coatings — Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance. Part 2: Assessment of degree of blistering*. Switzerland: ISO, 2003. 12p.

ISO. *International Organization for Standardization. ISO 4628-4: Paints and varnishes — Evaluation of degradation of coatings — Designation of quantity and size of defects, and of*

intensity of uniform changes in appearance. Part 4: Assessment of degree of cracking. Switzerland: ISO, 2003. 13p.

ISO. *International Organization for Standardization. ISO 2812-2: Paints and varnishes — Determination of resistance to liquids — Part 2: Water immersion method*. Geneva: ISO, 2007. 4p.

ISO. *International Organization for Standardization. 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. Switzerland, 2007. 90 p.

ISO. *International Organization for Standardization. ISO 20340: Paints and Varnishes — Performance Requirements for Protective Paint Systems for Offshore and Related Structures*. Switzerland: ISO, 2009. 23p.

ISO. *International Organization for Standardization. ISO 4628-8: Paints and varnishes — Evaluation of degradation of coatings — Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance. Part 8: Assessment of degree of delamination and corrosion around a scribe or other*. Switzerland: ISO, 2012. 8p.

ISO. *International Organization for Standardization. ISO 4628-3: Paints and varnishes — Evaluation of degradation of coatings — Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance. Part 3: Assessment of degree of rusting*. [S.l.], p. Switzerland: ISO, 2016. 15p.

LEIDHEISER JR., H.; WANG, W.; IGETOFT, L. THE MECHANISM FOR THE CATHODIC DELAMINATION OF ORGANIC COATINGS FROM A METAL SURFACE. *Progress in Organic Coatings*, Netherlands, v. 11, p. 19 - 40, 1983. Elsevier Sequoia.

LOVEDAY, D.; PETERSON, P.; RODGERS, B. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy - Part 2: Applicatinos of EIS to Coatings. *JCT Coatigns Tech*, Warminster, p. 88 - 93, October 2004. Gamry Instruments.

LOVEDAY, D.; PETERSON, P.; RODGERS, B. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy - Part 3: Protocols for Testing Coatings with EIS. *JCT Coatings Tech*, Warminster, p. 22 a 27, February 2005. Gamry Instruments.

MACEDO, M. C. S. S. et al. Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*, v. 51, p. 1322 - 1327, 2009. Elsevier. doi:10.1016/j.corsci.2009.03.016.

MB/DEN. *Marinha do Brasil - Diretoria de Engenharia Naval. ENGENALMARINST 60-01D: Pintura de Navios, Embarcações e Submarinos em Serviço*. Rio de Janeiro - RJ: DEN, 2007. 74p.

MENEZES, D. L. D. F. *Desempenho de tintas tolerantes a superfícies úmidas, em diferentes padrões de preparação de superfície*. 57f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2004.

MIRANDA, L. R. D. *Aspects électrochimiques de la corrosion atmosphérique des aciers patinables*. 147f. Tese (Doutorado), v. 125 - Centre Belge d'Etude de la Corrosion (CEBELCOR), Universite Libre de Bruxelles, [S.l.], 1974.

MIRANDA, L. R. M. D. et al. *Relatório Descritivo da Patente de Invenção "Composição Destinada a ser Aplicada em Aços para Proteção de suas Superfícies contra Corrosão e Processo para Preparação da Mesma"*. BR nº 0600814-3 (8606478-9), 15 abr. 2008. Disponível em: https://www.escavador.com/patentes/630517/composicao-destinada-ser-aplicada-em-acos-protecao-suas-superficies-contra. Acesso em: 26 nov. 2017.

MONTOYA, P. et al. An study on accelerated corrosion testing of weathering steel. *Materials Chemistry and Physics*, v. 142, p. 220 - 228, jul. 2013. Elsevier B.V. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.07.009.

MORCILLO, M. Soluble salts: their effect on premature degradation of anticorrosive paints. *Progress in Organic Coatings*, v. 36, p. 137 - 147, Apr. 1999. Elsevier Science S.A.

MORRISON, R.; BOYD, R. *Química Orgânica*. 16ª. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2011. 1510 p.

NADERI, R.; ATTAR, M. M. Effect of zinc-free phosphate-based anticorrosion pigment on the cathodic disbondment of epoxy-polyamide coating. *Progress in Organic Coatings*, v. 77, p. 830 - 835, feb. 2014. Elsevier B.V. http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.012.

NASCIMENTO, Á. V. D. *Aspectos do tratamento de superfície de aço super duplex para aplicação de revestimentos orgânicos anticorrosivos*. 121f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2012.

NORSOK. *Norsok Standard. M-501: Surface Preparation and Protective Coating*. 6ª ed. Norway: Standards Norway, 2012. 32 p.

NUNES, L. D. P.; LOBO, A. C. O. *Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva*. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2007. 332 p.

PAGOTTO JR., S. O.; ALMEIDA, N. L. D. Discussão sobr e falhas emr evestimentos ricos em zinco. *Corrosão e Proteção*, v. 50, p. 28 - 33, Janeiro/Fevereiro 2014.

PETROBRAS. *Normas Técnicas Petrobras. N-9: Tratamento de Superfícies de Aço com Jato Abrasivo e Hidrojateamento*. Rev. G. Rio de Janeiro: Petrobras, 2013. 11p.

PETROBRAS. *Normas Petrobras de Pintura. N-13: Requisitos Técnicos para Serviços de Pintura*. Rev. L. Rio de Janeiro: Petrobras, 2016. 27p.

POUR-ALI, S.; DEHGHANIAN, C.; KOSARI, A. In situ synthesis of polyaniline–camphorsulfonate particles in an epoxy matrix for corrosion protection of mild steel in NaCl solution. *Corrosion Science*, v. 85, p. 204-214, ago. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.018.

POURBAIX, M. *Lectures on Electrochemical Corrosion*. 1. ed. New York: Plenum Press, 1973. 336 p.

POURBAIX, M. APPLICATIONS OF ELECTROCHEMISTRY IN CORROSION. *Corrosion Science*, v. 14, p. 25 - 82, 1974. Pergamon Press.

SANTOS, S.-C. D. O. *Formulação e Ensaios de Tintas com Base na Tecnologia de Ferrugem Protetora para Emprego no Ambiente Antártico*. 167 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 2005.

SATHIYANARAYANAN, S.; MUTHUKRISHNAN, S.; VENKATACHARI, G. Performance of polyaniline pigmented vinyl acrylic coating on steel in aqueous solutions. *Progress in Organic Coatings*, v. 55, p. 5 - 10, 2006. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.porgcoat.2005.09.002.

SCHAUER, T. et al. Protection of iron against corrosion with polyaniline primers. *Progress in Organic Coatings*, v. 33, p. 20 - 27, 1998. Elsevier Science S.A.

SHEIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. *Corrosion - Corrosion Control*. 3. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, v. 2, 1993.

SILVA, M. C. S. *Correlação entre Impedância Eletroquímica e Propriedade de Revestimentos Orgânicos*. 65f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Matalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2006.

SIT. *Portaria nº 99, de 19 de outubro de 2004, da Secretaria de Inspeção do Trabalho - Departamento de Segurança e Saúde no Trabalho*. Publicada no DOU de 21 de outubro de 2004.

SØRENSEN, P. A. et al. Anticorrosive Coatings: a Review. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 6, n. 2, p. 135-176, 2009. Springer Nature. http://dx.doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2.

SPENGLER, E. et al. Corrosion protection of low toxicity paints. *Progress in Organic Coatings*, v. 30, p. 51 - 57, 1997. Elsevier Science.

SSPC. *The Society for Protective Coatings. SSPC-SP11: Power-Tool Cleaning to bare Metal*. July, 2012. 4p. 2012.

SSPC. *The Society for Protective Coatings. SSPC-SP 15: Commercial Grade Power-Tool Cleaning*. November, 2013. 5p.

SSPC. *The Society for Protective Coatings. SSPC-SP 1: Solvent Cleaning*. April, 2015. 2p.

SSPC/NACE. *The Society for Protective Coatings/National Association of Corrosion Engineers. SSPC-SP10/NACE-2: Near-White Metal Blast Cleaning*. January, 2007. 6p.

SSPC/NACE. *The Society for Protective Coatings/National Association of Corrosion Engineers. SSPC-SP6/NACE-3: Commercial Blast Cleaning*. January, 2007. 6p.

SSPC/NACE. *The Society for Protective Coatings/National Association of Corrosion Engineers. SSPC-SP10 (WAB)/NACE WAB-2: Near-White Metal Wet Blast Cleaning*. August, 2015. 11p.

STUART, B. H. *Infrared Spectroscopy:* Fundamentals anda Applications. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004. 244 p. Book Series: Analytical Techniques in the Sciences.

TRIMBER, K. A. An Investigation into the Removal of Soluble Salts Using Power Tools and Steam Cleaning. *Proceedings of the 7th SSPC Technical Symposium, SSPC Publication 88-03*, p. 56–67, 1988.

VASCONCELOS, L. W. *Estudo das Propriedades Anticorrosivas da Sílica Trocadora de Cálcio e de Fosfato de Zinco*. 86f. Tese (Doutorado) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2004.

VISAKH, P. M.; PINA, C. D.; FALLETTA, E. *Polyaniline blends, composites, and nanocomposites*. 1ª. ed. [S.l.]: Elsevier, 2017. 358 p.

WEG TINTAS. *Manual de preparação de superfície*. Disponível em: http://ecatalog.weg.net/files/wegnet/WEG-preparacao-de-superficie-manual-portugues-br.pdf. Acesso em: 21 dez. 2017.

WELDON, D. G. *Failure Analysis of Paints and Coatings*. Rev. ed. United Kingdom: John Wiley & Sons Ldt., 2009. 362 p.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. 1ª. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013. 166 p.

YAN, L.; ARAFIN, M.; GRAVEL, J.-P. Penetration of Cathodic Protection into Pipeline Coating Disbondment. *Corrosion 2017 - Conference & Expo*, Houston/Texas, v. 9146, 2017. NACE International, 14p.

8 APÊNDICE

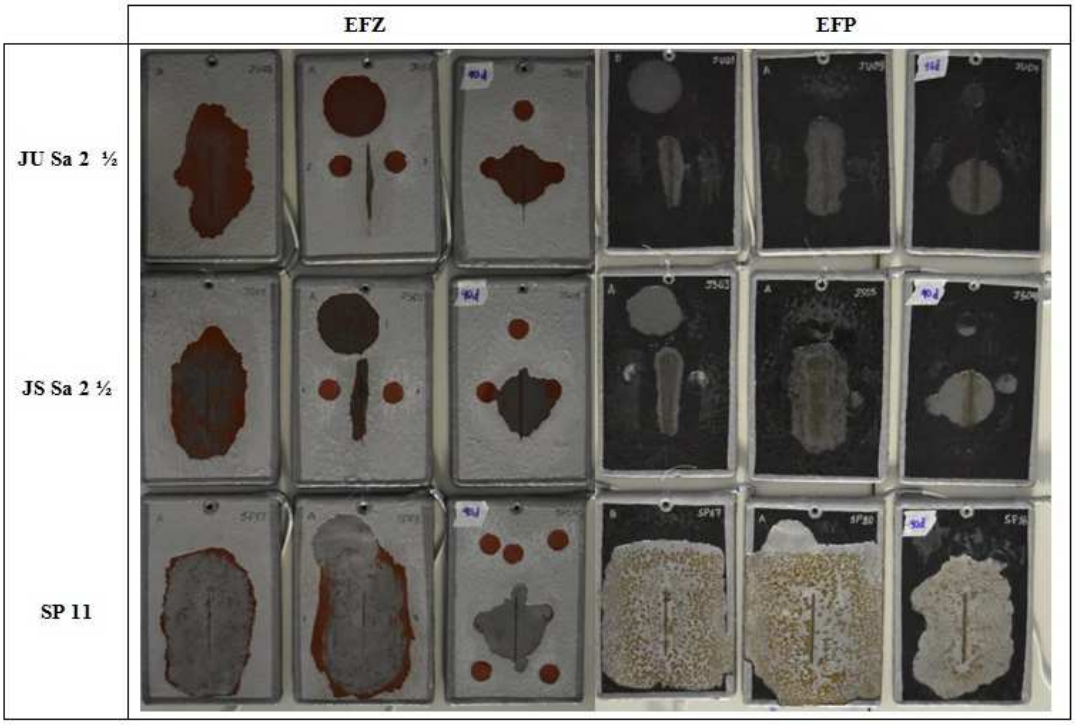


Figura A1: Corpos de prova após 90 e 180 dias de ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com proteção catódica. As amostras retiradas com 90 dias de ensaio possuem uma indicação no canto superior esquerdo do corpo de prova.

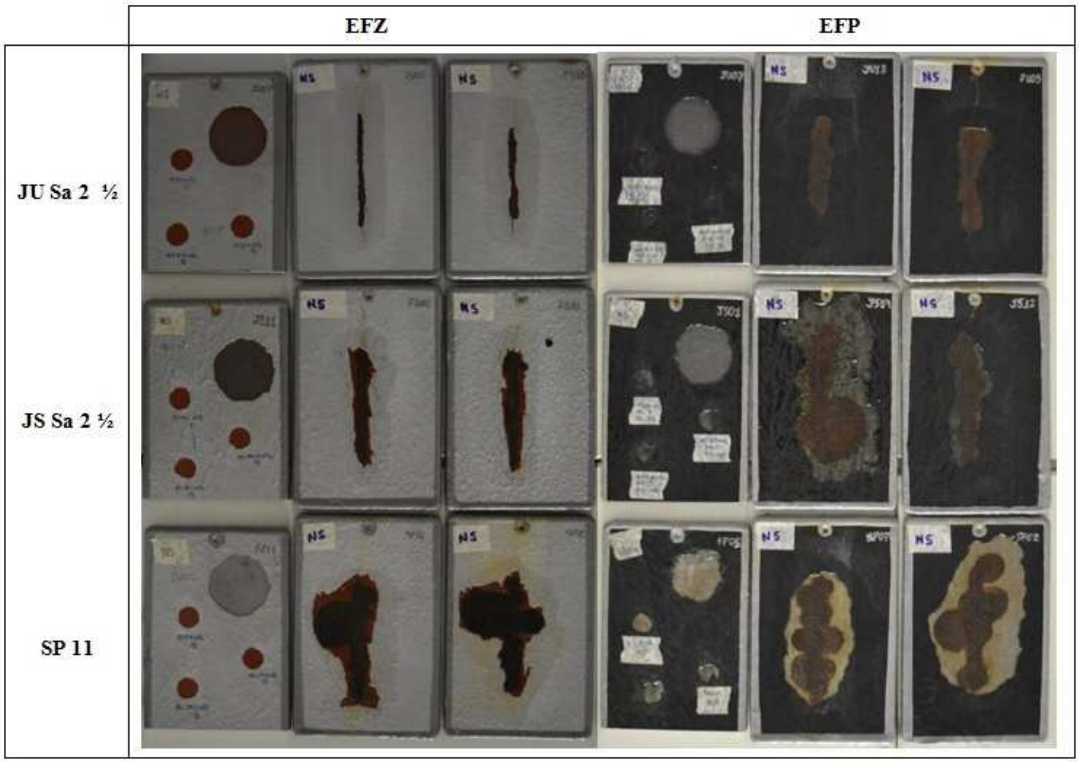


Figura A2: Corpos de prova após 2432 h de ensaio de névoa salina.