

DESEMPENHO DE TINTAS TOLERANTES A SUPERFÍCIES ÚMIDAS,
EM DIFERENTES PADRÕES DE PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Dauton Luis de Figueredo Menezes

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Profa: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, D.Sc.

Prof: Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Profa: Zehbour Panossian, D.Sc.

Prof: Vicente Gentil, Professor Emérito

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2004

MENEZES, DAUTON LUIS DE FIGUEREDO

Desempenho de tintas tolerantes a superfícies úmidas, em diferentes padrões de preparação de superfície [Rio de Janeiro] 2004

XIII, 65 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Tinta epóxi
2. Tratamento de Superfície
3. Superfície Úmida
4. Desempenho de tintas

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

O conhecimento está a serviço da necessidade de viver.
E essa necessidade criou no homem os órgãos do conhecimento.
--- Miguel de Unamuno

Dedico esta Tese a minha esposa Jeane e filhas (Juliana e Isabelle),
aos meus pais e minha irmã (Adauto, Zilda e Luzia) e
aos amigos pelo apoio, paciência, carinho e
amor demonstrados, como também pelo
incentivo para atingir meus objetivos.
Muito Obrigado

AGRADECIMENTOS

- Aos meus orientadores, professores Oscar Rosa Mattos e Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos pela importante constante presença durante o trabalho e principalmente, pela paciência, amizade e carinho recebidos durante a realização desta tese.

- À Marinha do Brasil pela oportunidade de realizar este curso de Pós-Graduação em Metalurgia e Materiais.

- Às seguintes empresas, pela contribuição dada à execução desse estudo:

Akzo Nobel Ltda., Química Industrial UNIÃO Ltda, EURONAVY e Renner Herrmann S.A pelo fornecimento das tintas; Estaleiro PROMAR pela atenção e uso de suas instalações por ocasião do serviço de hidrojateamento; . Tecpress Service Ltda. pela execução do serviço de hidrojateamento a ultra-alta pressão; TechnoSpray Máquinas e Equipamentos Ltda pelo empréstimo dos equipamentos (sistema AIRLESS) e pessoal especializado para pintura.

- A Air Products Brasil Ltda e Huntsman Brasil Ltda pelo auxílio bibliográfico.

- Aos amigos Fernando de Loureiro Fragata e Joaquim P. Quintela, pelo estímulo e constante disponibilidade de apoio.

- Aos amigos de Diretoria de Engenharia Naval pelo apoio prestado sempre que necessário.

- A amizade e relevantes ensinamentos de Lucio Wanderley Vasconcelos e Walney Silva Araújo.

- Aos amigos do Laboratório de Corrosão Prof. Manoel de Castro, principalmente à Deysimar, Ediléa, Flávio, Hélio, Javier, Jorge Calderon e Monica pelo excelente ambiente de trabalho.

- Aos amigos da Pós-Graduação do PEMM pelo ambiente harmonioso e solidário.

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

DESEMPENHO DE TINTAS TOLERANTES A SUPERFÍCIES
ÚMIDAS, EM DIFERENTES PADRÕES DE
PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Dauton Luis de Figueredo Menezes

Abril/2004

Orientadores: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos
Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Nesta tese, foram comparados os desempenhos de três tintas epóxi de alta espessura tolerantes a superfícies úmidas, disponíveis no mercado nacional, com uma quarta tinta epóxi convencional de alta espessura, aplicadas sobre aço submetido a diferentes padrões de tratamento de superfície. O estudo consta de ensaios de delaminação catódica, permeação, imersão e ensaios acelerados de corrosão monitorados por medidas de impedância eletroquímica. A comparação de desempenho foi realizada com medidas de aderência, corrosão sob a película de tinta, avanço da corrosão a partir da incisão e empolamento.

Os resultados obtidos nos ensaios de corrosão não desabonam nenhum dos produtos analisados. Todos podem ser considerados de alto desempenho. As diferenças detectadas são muito específicas e servem como critério de escolha para aplicação do produto em função de suas condições de uso.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

PERFORMANCE OF WET SURFACE TOLERANT PAINTINGS
ON DIFFERENT SURFACE PREPARATION STANDARDS

Dauton Luis de Figueredo Menezes

March/2004

Advisors: Profa. Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos
Prof. Oscar Rosa Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this thesis the performance of three high thickness wet surface tolerant epoxy paints, available in the market, was compared to a conventional one when they are applied on steel submitted to different surface preparation standards. The study consists of cathodic delamination tests, permeability to water vapour tests, immersion tests and laboratory cyclic tests monitored by electrochemical impedance technic. The comparison of the performance was realized by measuring its adhesion loss, undercutting corrosion and blistering.

The results that were gotten from the corrosion tests do not discredit any of the analysed product. All of them can be considered high performance products. The differences observed are very specific and can be used as choice discretion to apply the product in function of its labour condition.

ÍNDICE GERAL

I – INTRODUÇÃO.....	1
II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
II.1 – Preparação de superfície.....	3
II.1.1 – Limpeza por jateamento abrasivo.....	4
II.1.2 – Limpeza por hidrojateamento.....	5
II.2 – “Flash rusting”.....	7
II.3 – Tinta epóxi.....	9
III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
III.1 – Características técnicas das tintas.....	15
III.2 – Preparação dos corpos-de-prova.....	16
III.2.1 – Chapas de aço.....	16
III.2.2 – Seleção dos corpos-de-prova.....	17
III.2.3 – Filmes livres.....	18
III.3 – Ensaio.....	19
III.3.1 – Caracterização do substrato quanto ao teor de cloretos.....	19
III.3.2 – Caracterização das tintas.....	19
III.3.2.1 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	19
III.3.2.2 – Permeabilidade ao vapor d’água.....	20
III.3.2.3 – Impedância de Filme Livre.....	20
III.4 – Ensaio acelerado.....	21
III.4.1 – Câmara de umidade.....	21
III.4.2 – Descolamento Catódico.....	22
III.4.3 – Névoa Salina.....	23
III.4.4 – Imersão em solução NaCl 3,5%.....	23
III.5 – Medidas de impedância eletroquímica.....	23
III.6 – Medidas de aderência.....	24
III.7 – Medidas de avanço da corrosão a partir da incisão.....	24
III.8 – Avaliação da corrosão no substrato.....	25
IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
IV.1 – Determinação do teor de íon cloreto.....	26
IV.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	27
IV.3 – Ensaio de aderência.....	32
IV.4 – Propriedades de barreira.....	33
IV.4.1 – Avaliação de empolamento nos corpos-de-prova pintados.....	34

IV.4.2 – Medidas de impedância eletroquímica.....	34
IV.4.3 – Medidas de avanço da corrosão a partir da incisão.....	41
IV.4.4 – Permeabilidade ao vapor d'água.....	42
IV.5 – Delaminação catódica.....	43
V – CONCLUSÕES.....	45
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46
ANEXO.....	48
Fotografias das amostras após ensaios de corrosão.....	49
Diagramas de impedância das tintas, ao longo dos ensaios.....	55
Tabelas de desempenho das tintas.....	63

INDICE DE FIGURAS

III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – Célula de permeação.....	20
III.2 – Célula de dois eletrodos.....	21

IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 – Espectrogramas da região de Infravermelho dos componentes “A” das tintas A e B.....	28
IV.2 – Espectrogramas da região de Infravermelho dos componentes “A” das tintas C e D.....	29
IV.3 – Espectrogramas da região de Infravermelho dos componentes “B” das tintas A e B.....	30
IV.4 – Espectrogramas da região de Infravermelho dos componentes “B” das tintas C e D.....	31
IV. 5 – Gráficos dos resultados médios do ensaio de aderência, independente do tipo e da área de falha.....	33
IV.6 – Gráficos de capacitância de filmes livres com o tempo de imersão em NaCl 3,5%.....	35
IV.7 – Gráficos de resistência dos filmes livres com o tempo de imersão em NaCl 3,5%.....	36
IV.8 – Gráficos da variação da capacitância em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%.....	37
IV.9 – Gráficos da variação da resistência em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%.....	38
IV.10 – Gráficos da variação da capacitância em função do tempo de ensaio em câmara de névoa salina.....	39
IV.11 – Gráficos da variação da resistência em função do tempo de ensaio em câmara de névoa salina.....	40
IV.12 – Gráficos dos valores médios do avanço da corrosão a partir da incisão em cada tinta, relativos aos tratamentos de superfície empregados.....	41
IV.13 – Gráfico da permeabilidade ao vapor d'água.....	42
IV.14 – Gráfico do descolamento catódico em função do tempo.....	44
IV.15 – Gráfico do descolamento catódico em função do tratamento de superfície com o tempo.....	45

ANEXO

A.7 – Diagramas de impedância eletroquímica da tinta A, ao longo do ensaio de imersão em NaCl 3,5%, para diferentes tratamentos de superfície.....	55
A.8 – Diagramas de impedância eletroquímica da tinta B, ao longo do ensaio de imersão em NaCl 3,5%, para diferentes tratamentos de superfície.....	56
A.9 – Diagramas de impedância eletroquímica da tinta C, ao longo do ensaio de imersão em NaCl 3,5%, para diferentes tratamentos de superfície.....	57
A.10 – Diagramas de impedância eletroquímica da tinta D, ao longo do ensaio de imersão em NaCl 3,5%, para diferentes tratamentos de superfície.....	58
A.11 – Diagramas de impedância eletroquímica da tinta A, ao longo do ensaio de névoa salina, para diferentes tratamentos de superfície.....	59
A.12 – Diagramas de impedância eletroquímica da tinta B, ao longo do ensaio de névoa salina, para diferentes tratamentos de superfície.....	60
A.13 – Diagramas de impedância eletroquímica da tinta C, ao longo do ensaio de névoa salina, para diferentes tratamentos de superfície.....	61
A.14 – Diagramas de impedância eletroquímica da tinta D, ao longo do ensaio de névoa salina, para diferentes tratamentos de superfície.....	62

INDICE DE TABELAS

III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – Informações técnicas das tintas fornecidas pelos fabricantes.....	15
III.2 – Composição nominal do aço utilizado.....	16
III.3 – Espessura média das películas de tinta por ensaio.....	18

IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 – Teor de contaminação por íons Cl ⁻ na superfície das chapas metálicas, após diversos tratamentos de superfície.....	26
---	----

ANEXO

A.1 – Tabela de desempenho das tintas em tratamento de superfície padrão Sa 2 ½.....	63
A.2 – Tabela de desempenho das tintas em tratamento de superfície padrão WJ-2.....	64
A.1 – Tabela de desempenho das tintas em tratamento de superfície padrão WJ-1.....	65

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

No setor industrial-naval uma grande preocupação tem sido a utilização de procedimentos técnicos que propiciem a redução da taxa de deterioração dos materiais, especialmente dos metálicos, levando ao aumento da vida útil ou do intervalo entre períodos de manutenção dos equipamentos. Dentre estes diversos procedimentos, destacam-se o emprego de materiais resistentes à corrosão; projetos mais cuidadosos visando a prevenção da corrosão; revestimentos resistentes aos diferentes ambientes de trabalho e sistema de proteção catódica. Por motivos tanto econômicos quanto de facilidade de aplicação, manipulação e manutenção, a pintura e a proteção catódica são as técnicas mais aplicadas.

A utilização de pintura e proteção catódica, esta última, tanto por corrente impressa quanto por anodos de sacrifício, são técnicas normalmente usadas em conjunto na área naval, reciprocamente como medidas complementares, com resultados bastante efetivos. O filme de tinta funciona primeiramente como uma barreira, impedindo o contato do eletrólito com o metal (aço-carbono). Caso contenha em sua formulação pigmentos anticorrosivos, estes conferirão também proteção anticorrosiva ao metal por mecanismos químicos ou eletroquímicos, dependendo do pigmento utilizado. A proteção catódica, por sua vez, atua eliminando as áreas anódicas existentes na estrutura metálica, fazendo com que toda a estrutura adquira comportamento catódico, cessando o processo corrosivo. É importante salientar que este tipo de proteção anticorrosiva aplicada em superfícies revestidas tem um efeito complementar, uma vez que cumpre sua função quando do aparecimento de falhas, como poros e trincas no revestimento [1].

A eficiência de um esquema de pintura depende de um conjunto de fatores: especificação apropriada; preparação da superfície a ser pintada; técnica de aplicação das tintas e a qualidade dos produtos. Destes, a qualidade dos produtos e por consequência os métodos de preparação de superfície estão em constante modificação, buscando atender a requisitos cada vez mais exigentes.

Em contrapartida, pode-se verificar que o rápido desenvolvimento tecnológico, com o objetivo de cumprir exigências de requisitos técnicos e operacionais, muitas vezes não levava em consideração a inclusão de aspectos ambientais, de segurança e

de saúde dos trabalhadores em normas técnicas, não apenas as relacionadas aos métodos de ensaios, mas também as de padronização de produtos e processos [2].

Recentemente, devido à crescente preocupação com a saúde do trabalhador, proteção ambiental e redução de gastos industriais com o descarte dos abrasivos utilizados e manutenção constante dos equipamentos empregados neste descarte, o método de limpeza de superfície por hidrojateamento a alta e ultra-alta pressão, de 70 MPa a 170 MPa (10000 psi a 25000 psi) e acima de 170 MPa, respectivamente, está sendo muito utilizado em todo o mundo. Basicamente, consiste no emprego da energia de impacto da água sobre uma superfície, para se alcançar o padrão de limpeza desejado. Este processo não causa impacto ambiental nem requer proteção muito especial do operador que procede à limpeza, uma vez que não utiliza outro abrasivo senão a água a alta pressão. No Brasil, principalmente na área naval, este tipo de procedimento vem se tornando economicamente interessante nos últimos anos, principalmente com o surgimento de diversas tintas especificamente formuladas para aplicação imediata após o hidrojateamento. É justamente a comparação de desempenho de três destas tintas epóxi tolerantes à umidade com uma quarta tinta, também epóxi, formulada para aplicação sobre superfície seca que será reportada no presente estudo.

Neste trabalho, a análise de desempenho é realizada através de métodos de exposição acelerada e avaliação de propriedades de barreira, de aderência e anticorrosivas. É utilizado também o método de impedância eletroquímica para a medição qualitativa de degradação da película de tinta e previsão comparativa de desempenho entre os diversos sistemas tinta / superfície metálica empregados.

No capítulo II é posicionado o problema, através de uma revisão bibliográfica.

No capítulo III são apresentados os materiais empregados e a metodologia experimental adotada.

No capítulo IV são mostrados e discutidos os resultados experimentais.

No quinto e último capítulo é elaborado um resumo das principais conclusões.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1 PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE

A preparação de superfície é um fator essencial na garantia de adesão do filme de tinta sobre um substrato, concorrendo de maneira relevante no desempenho anticorrosivo do produto. O comportamento dos revestimentos por pintura e similares aplicados sobre o aço é significativamente afetado pelo estado das superfícies imediatamente antes da aplicação da tinta. Os principais fatores conhecidos que influenciam essa eficácia são:

- a presença de ferrugem e de umidade;
- a presença de contaminantes de superfície, tais como sais, poeiras, óleos e gorduras; e
- o perfil de rugosidade.

No campo, verifica-se que a grande maioria das falhas de pintura é originária de uma preparação de superfície deficiente ou não-adequada aos fins a que se propõe. Dentre os tipos de falhas mais freqüentes, relativas à limpeza de superfície, pode-se destacar:

- Olho de Peixe: causado pela existência de óleo, silicone, sujeira ou camada de tinta incompatível, é caracterizado pela separação do filme úmido de tinta, expondo o substrato ou a demão de tinta anterior;
- Bolhas: causadas pela presença na superfície de óleos e sais;
- Descascamento: consiste na perda de aderência entre a película de tinta e o substrato, ou das diversas demãos entre si. Na área industrial, é o defeito de maior incidência.

Muitos são os métodos de preparação de superfície atualmente empregados, conforme definidos e padronizados em [3] e [4]:

- Limpeza com solvente;
- Limpeza com Ferramentas Manuais;
- Limpeza com Ferramentas Mecânicas
- Limpeza com Jateamento Abrasivo Seco ou Úmido; e
- Hidrojateamento.

Contudo, abordaremos aqui, de forma sucinta, apenas as duas modalidades mais empregadas durante a pintura industrial de grande porte: limpeza com jateamento abrasivo seco ou úmido e hidrojateamento.

II.1.1 LIMPEZA POR JATEAMENTO ABRASIVO

Método de preparo de superfície em aço para pintura, que emprega como abrasivos: areia seca ou molhada, granalha de aço, escória de minério de cobre, óxido de alumínio, bauxita sinterizada e outros, os quais são projetados por meio de ar comprimido contra a superfície metálica. Comparativamente com outras formas de limpeza, é um procedimento rápido, econômico e eficiente, que promove a remoção de contaminantes (restos de tinta/produtos de corrosão e sais solúveis presentes, respectivamente) da superfície e a formação de um perfil de rugosidade da chapa de aço variável com o tipo e a granulometria de abrasivo empregado.

Devido ao jateamento abrasivo normalmente ocorrer em ambientes abertos – cais e diques, problemas ambientais e doenças ditas ocupacionais têm sido registradas com o uso de areia como abrasivo, tais como: silicose – doença do sistema respiratório originada pela inalação da sílica em suspensão no ar e contaminação de seres vivos por metais pesados presentes tanto nas partículas de tintas jateadas que também permanecem em suspensão no ar, como nas águas de lavagem, que não são filtradas e descartadas corretamente. Todos estes fatores contribuem para a poluição do meio ambiente.

Com o intuito de padronizar a inspeção de preparo de superfícies foram desenvolvidos pelas organizações normativas internacionais padrões fotográficos

como os das Normas SIS 05 59 00, ISO 8501-1 e SSPC (SP6, SP10 e SP5), onde são previstos graus de limpeza para avaliação dos contaminantes visíveis. No entanto, a questão da remoção de sais solúveis na superfície pronta para pintura só ganhou ênfase posteriormente.

O jateamento, dependendo da pureza do material abrasivo e da água utilizada, não é capaz de retirar totalmente os contaminantes invisíveis (cloretos, sulfatos e sais solúveis de ferro) retidos em fissuras e no interior dos perfis de rugosidade recém-criados. Isto conduz a redução substancial da vida útil do revestimento orgânico, com a ocorrência, dentre outros, do empolamento da tinta, devido à absorção de água por processo osmótico, gerando uma nova condição propícia à corrosão. Assim sendo, passou-se a adotar mais uma etapa no processo de limpeza de superfícies - a análise do abrasivo e da água a serem utilizados, quanto ao teor desses contaminantes presentes.

Na verdade, qualquer material que venha a entrar em contato com o substrato durante a limpeza deve ser examinado minuciosamente. Solventes, detergentes e abrasivos são agentes ativos na deposição de contaminantes. Uma atenção especial é dada por Colahan [5] à água usada na limpeza de superfície. O autor relata a ausência de uma definição clara, nos textos referentes aos processos de preparação de superfície, do que é uma água própria para tal, ou ainda a inexistência de normas que definam valores aceitáveis de pureza da água a ser utilizada. O artigo apresenta também uma tabela demonstrativa da retenção de contaminantes no substrato variando a concentração dos mesmos na água de lavagem.

Atualmente, a definição do parâmetro de aceitação do teor de contaminantes no substrato tem sido definido por cada fabricante de tinta, podendo variar para uma mesma área a ser pintada.

II.1.2 LIMPEZA POR HIDROJATEAMENTO

Conforme mencionado por Quintela [6], a limpeza por hidrojateamento é um método ecológico de preparo de superfície para pintura com o emprego de jato de água a alta pressão. Padronizado pela norma SSPC-SP 12/NACE 5 [4], é o mais indicado para pinturas de manutenção de grande porte, pois, diferentemente do jateamento abrasivo, retira de modo mais efetivo os sais existentes no interior de fraturas e pites de substratos metálicos acentuadamente corroídos [7,8], embora não produza perfil de ancoragem, mas apenas regenera o perfil de rugosidade original da

superfície, gerado quando do último jateamento abrasivo. A norma acima referenciada define quatro padrões visuais de limpeza de superfície, sem “flash rusting”, WJ-1, WJ-2, WJ-3 e WJ-4, dos quais empregaremos o WJ-1 e WJ-2 em nossos ensaios, além de três condições (SC-1, SC-2 e SC-3) de substrato, de acordo com concentração de contaminantes invisíveis presentes:

- WJ-1 – substrato livre de toda ferrugem, tinta, carepa de laminação e materiais estranhos anteriormente presentes, apresentando aparência fosca;
- WJ-2 – substrato limpo, com aparência fosca, apresentando superfície com 95% de sua área livre de todos os resíduos anteriormente presentes, estando os 5% restantes dispersos no substrato;
- SC-1 - substrato livre de contaminantes detectáveis por equipamentos de teste de campo com sensibilidade aproximada aos instrumentos de ensaio utilizados em laboratório. São considerados contaminantes os íons cloreto solúveis em água, sais solúveis de ferro e sulfatos;
- SC-2 - substratos que apresentam teores menores que 7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de cloretos, 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de íons ferrosos e 17 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de sulfatos, verificados por ensaios de campo ou de laboratório, por meio de equipamento confiável e de resultado reprodutível;
- SC-3 - substratos que apresentam teores menores que 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de íons cloretos e sulfatos, verificados por ensaios de campo ou de laboratório, por meio de equipamento confiável e de resultado reprodutível.

As pressões de operação para limpeza por hidrojateamento são divididas em duas classes:

- a) Alta pressão, operando com pressões de 70 MPa a 170 MPa (10000 psi a 25000 psi); e
- b) Ultra-alta pressão, operando com pressões acima de 170 MPa (25000 psi).

Dentre as vantagens deste procedimento, pode-se apontar: a redução acentuada da contaminação por partículas em suspensão das áreas contíguas à obra; a não produção de faíscas e o fim do uso de produtos químicos (solventes) e abrasivos, possibilitando a execução concomitante de outros serviços como montagem, soldagem e pintura de chapas metálicas sem riscos de acidentes. Especificamente na área naval, os benefícios estendem-se pela eliminação dos danos causados aos sistemas mecânicos e eletrônicos dos navios, devido aos contaminantes sólidos transportados pelo sistema de refrigeração e a possibilidade da operação de um sistema de limpeza de superfície ágil, de forma contínua, com baixa frequência de manutenção dos componentes e de emprego prático tanto no cais quanto no mar. Em conjunto, esses benefícios conduzem à notável redução do tempo de execução da obra e de seus custos [8,9].

II.2 “FLASH RUSTING”

Apesar das diversas vantagens observadas com relação à limpeza de superfícies metálicas por hidrojateamento, um inconveniente em potencial é a formação de “flash rusting”, oxidação inicial que ocorre nas superfícies metálicas, logo após o hidrojateamento. Sua coloração típica é alaranjada, dependendo do tempo de exposição.

Até o advento do hidrojateamento, este processo de corrosão superficial não era considerado um problema relevante para a pintura, uma vez que sua ocorrência demandava um período de exposição metálica à intempérie, após o jateamento abrasivo seco, padrão de limpeza superficial “metal quase branco” (SSPC-SP10/NACE No.2), normalmente utilizado na indústria naval. Este padrão de limpeza do substrato era, até pouco tempo, o estado mínimo que a superfície deveria apresentar para que os fabricantes de tintas garantissem o desempenho dos seus produtos em obras de grande porte.

Com a utilização do hidrojateamento, padrões de superfície metálica com diferentes graus de enferrujamento foram estabelecidos por diversos órgãos normatizadores, no entanto, poucos foram os estudos desenvolvidos que tentaram caracterizar os efeitos dos diferentes graus de “flash rusting” no desempenho das tintas.

Um desses estudos foi o de McGaulley e Shaw [10] que apresentaram os resultados do “flash rusting” no desempenho de esquemas de pintura utilizados pela Marinha Americana. Neste estudo, painéis metálicos foram pré-envelhecidos por

exposição à atmosfera marinha e, posteriormente, hidrojetados para remover recobrimentos anteriores e produtos de corrosão.

Após serem colocados em exposição atmosférica natural para adquirirem diferentes estágios de enferrujamento, os corpos-de-prova foram recobertos com esquemas de pintura específicos, em sua grande maioria de base epóxi, aprovados pela Marinha Americana para aplicação em diferentes áreas de seus navios (tanques, obras vivas, obras mortas e conveses antiderrapantes). Em seguida, esses painéis foram submetidos a ensaios acelerados de corrosão e à intempérie natural, sendo posteriormente realizados ensaios de desempenho dos esquemas de pintura, como os de adesão ao substrato, avanço de corrosão no entalhe e falhas gerais da tinta.

Os resultados mostraram que, no tocante à aderência do esquema de pintura ao substrato e à avaliação de corrosão no mesmo, os sistemas de pintura empregados apresentaram boa resistência sobre níveis de corrosão leve a moderado (SSPC-VIS 4/NACE No.7), quando comparado com o nível intenso de corrosão e o tratamento de superfície “metal quase branco” (SSPC-SP10/NACE No.2). O trabalho indicou ainda que superfícies que apresentam alto grau de “flash rusting” não são indicadas para a aplicação de tintas. No entanto, os autores alertam que esta conclusão se baseia apenas nos produtos ensaiados.

Outro estudo foi o desenvolvido por Le Calvé e Lacam [11] que analisou o método de hidrojetamento sob dois aspectos: a quantificação dos produtos de corrosão após o hidrojetamento a ultra-alta pressão e a avaliação do comportamento de alguns esquemas de pintura aplicados sobre superfícies hidrojetadas a diferentes padrões. A motivação do estudo foi a dificuldade visual de se diferenciar os padrões fotográficos das duas normas que regem os procedimentos de hidrojetamento a ultra-alta pressão na França (ISO 8504-4 e NFT 35 520), embora os níveis de “flash rusting” em ambas as normas sejam considerados em momentos diferentes em cada uma delas: na primeira, logo após o hidrojetamento, enquanto na última, dezoito horas após este processo de limpeza.

Para tentar dirimir essa dificuldade o estudo objetivou determinar o teor de ferro nos corpos-de-prova com diferentes níveis de corrosão e correlacioná-los com os padrões fotográficos da norma NFT 35 520. Para isto, foram utilizados grupos de chapas de aço. Cada grupo contendo exemplares em diferentes estados (limpos com jato abrasivo, Sa 2 ½; apresentando enferrujamento grau C, ISO 8501-1; e pintados com “shop primer”, porém já degradados em razão de exposição natural) que foram hidrojetados a ultra-alta pressão, padrão DHP4, ou seja, apresentando a aparência o metal original. Posteriormente, cada grupo foi submetido à oxidação em intempérie natural até que se assemelhasse a cada um dos padrões fotográficos da norma,

relativos aos níveis de oxidação (leve, médio e intenso) e efetuada a extração dos óxidos em solução de ácido mercapto acético 5% mais hexametileno tetramina 5% e a análise quantitativa.

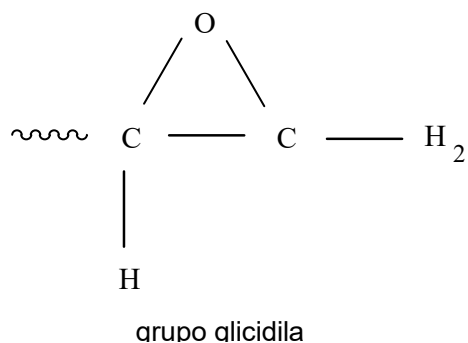
O estudo mostrou a correlação existente entre as referências fotográficas da norma NFT 35 520 e a concentração dos produtos de corrosão, podendo-se notar a importância do grau de limpeza da superfície com a concentração e a cinética de formação da ferrugem.

Na segunda parte do estudo, Le Calvé e Lacam [12] objetivaram avaliar os efeitos do hidrojateamento a ultra-alta pressão no comportamento dos esquemas de pintura à base de tintas epóxi vinílica, acrílica e epóxi à base d'água aplicados sobre os três tipos de "flash rusting" descritos anteriormente. Após a cura das películas de tinta, as chapas foram observadas quanto a defeitos visuais e porosidade e ensaiadas quanto à aderência ao substrato ("pull-off" test). Em seguida, foram submetidas ao ensaio de névoa salina e novamente verificadas quanto a defeitos visuais, aderência e porosidade. Os autores concluíram que o método de limpeza por hidrojateamento a ultra-alta pressão não leva ao mesmo nível de desempenho dos revestimentos orgânicos convencionais sobre jateamento abrasivo. Uma redução na performance desses materiais foi notada com o aumento do "flash rusting", afetando a durabilidade de proteção anticorrosiva.

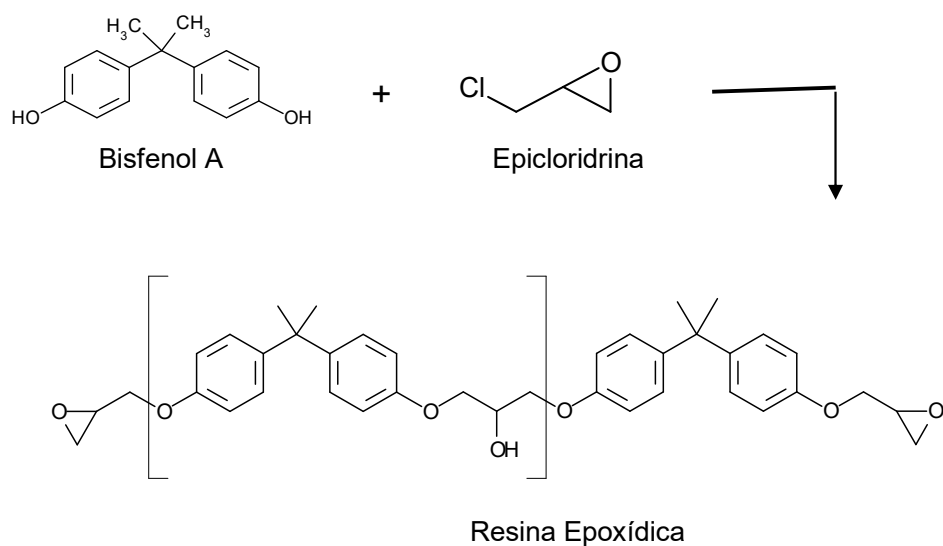
II.3 TINTA EPÓXI

Os revestimentos à base de resinas epóxi convencionais [13,14] são conhecidos pelas suas excelentes propriedades em geral, com exceção do deficiente comportamento diante das intempéries devido à pronunciada calcinação que apresentam quando expostos em especial à ação da luz ultravioleta; esta deficiência é devida à sua estrutura química, onde predominam núcleos aromáticos. Entretanto, a resina epoxídica apresenta uma grande flexibilidade química, sendo possível substituir os núcleos aromáticos por núcleos de cicloexanos, tornando o produto muito resistente a intempéries.

As resinas epoxídicas ou simplesmente epóxi são polímeros caracterizados pela presença de grupos glicídila em sua molécula, além de outros grupos funcionais:



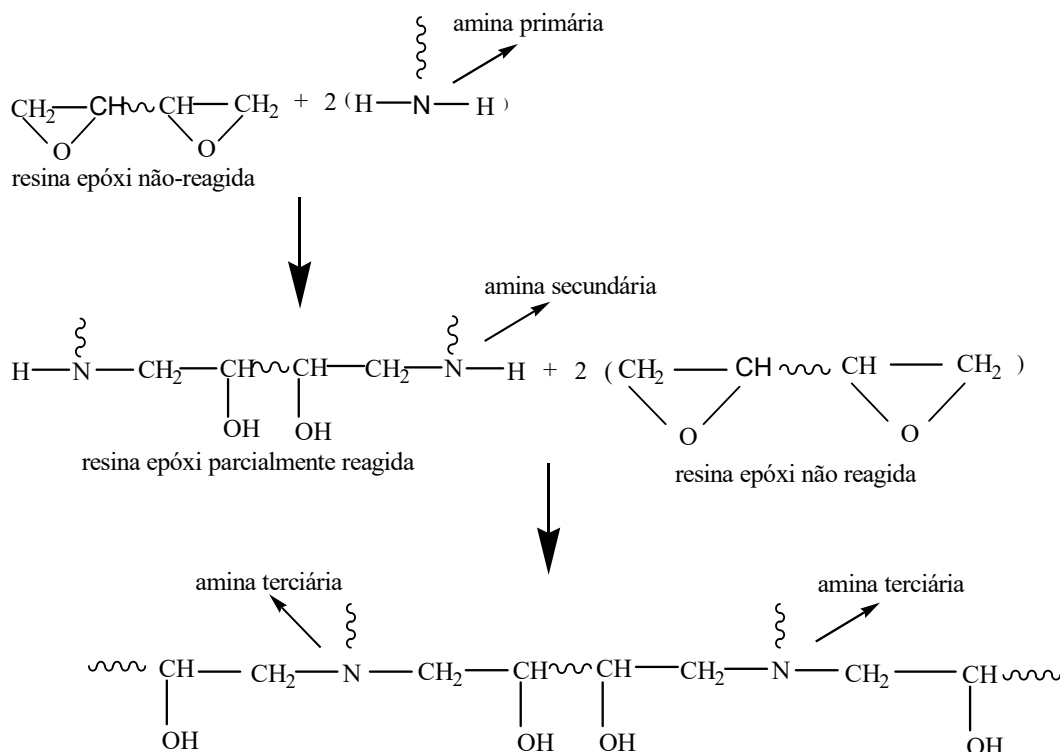
A preparação dessas resinas é efetuada através da introdução do grupo epoxidila, já presente em um composto químico adequado, em uma outra espécie química:



Durante a cura, esses polímeros resultam em estruturas tridimensionais através da reação do grupo epoxidila (também denominado epóxi) com um agente reticulante adequado, chamado agente de cura ou endurecedor. A função deste agente é a de promover a união (“crosslinking”) dos grupos funcionais reativos, gerando a cura do polímero. Assim, como há uma grande variedade de resinas epóxi, existem os inúmeros agentes de cura que são comumente utilizados, contribuindo com as características finais dos produtos. As aminas são os agentes de cura mais usados para as resinas epóxi, podendo-se dividi-las em diversas famílias, como por exemplo, as das aminas alifáticas e seus adutos, aminas cicloalifáticas e aminas aromáticas.

Todas as reações de cura com aminas são baseadas na abertura do anel epoxídico. A estrutura molecular do agente de cura e a sua natureza afetam

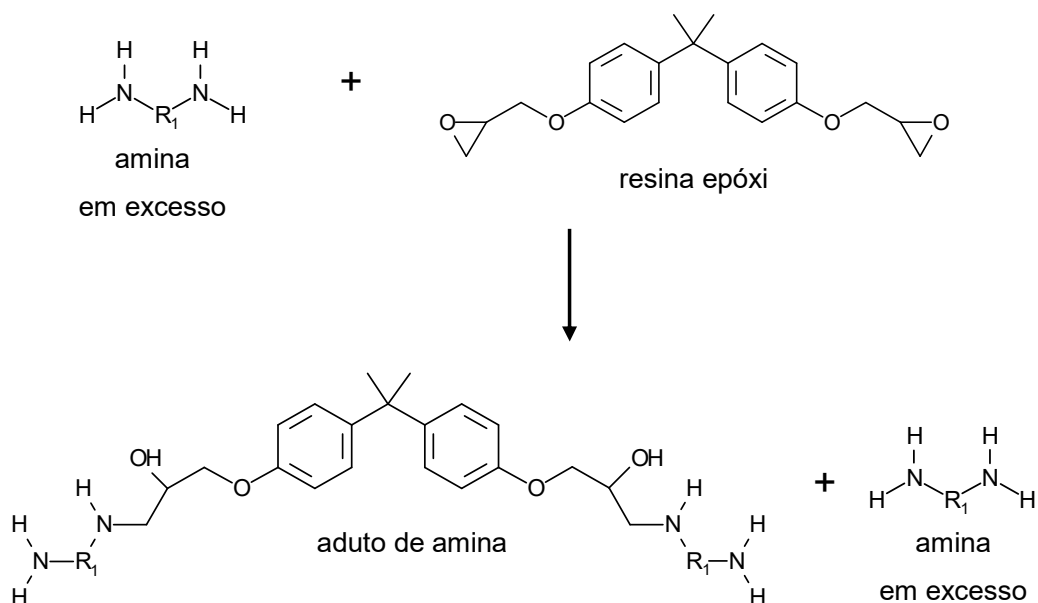
enormemente a taxa de reação e, finalmente, as propriedades físicas e químicas do filme seco. O mecanismo básico de reação pode ser visto a seguir:



Os grupos hidroxila presentes nessa resina também podem participar da reação de formação da película de tinta, quando o agente de cura utilizado possuir radicais químicos específicos como o grupo metilol, fenol e/ou isocianato que reagirão com essas hidroxilas fornecendo características peculiares ao revestimento.

As aminas alifáticas primárias são mais reativas que as secundárias. Já as aminas aromáticas não reagem à temperatura ambiente, exceto utilizando-se um catalisador adequado.

O emprego das aminas “puras” como agente de cura pode aumentar em demasia os riscos de problemas de: saúde e segurança; curto “pot life” (período para aplicação após a mistura dos componentes) do produto; propriedades mecânicas deficientes, baixa adesão entre camadas, dentre outros. A fim de minimizar esses problemas potenciais, melhor ajustar a relação de mistura (em volume) e aumentar a compatibilidade do agente de cura com a resina (com a redução da sua característica polar), é usual promover a modificação das aminas através de reações químicas para a formação de adutos, como o exemplo a seguir:



Adutos de aminas são usados geralmente em produtos de alto desempenho, curados à temperatura ambiente, resistentes à produtos químicos e nos quais a flexibilidade da película e a resistência ao impacto não são mais importantes que a dureza e a resistência a solventes.

Provavelmente, os agentes de cura mais largamente utilizados nas indústrias de revestimentos são poliaminas. Dentre outras, as propriedades principais desse agente de cura são: baixa volatilidade, longo "pot-life", alta flexibilidade e adesão, boa resistência à corrosão e a produtos químicos e reduzido potencial de risco à saúde.

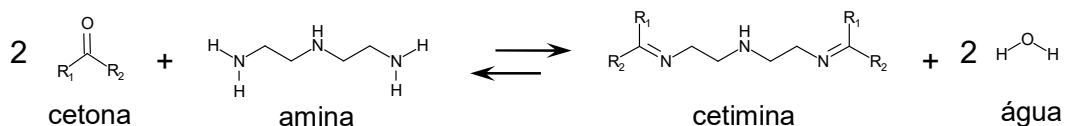
Os revestimentos epóxi que curam a temperatura ambiente são sistemas bicomponentes. Especificamente os de altos sólidos e sem solvente permitem a obtenção de revestimentos com altas espessuras (200 micrometros a 400 micrometros) com uma, duas ou no máximo três demãos, mesmo quando aplicados em superfícies verticais, sem que ocorra escorrimento ("sagging").

As tintas epoxídicas convencionais são conhecidas pelas suas excelentes propriedades em geral, no entanto, com o advento do hidrojateamento a existência da umidade residual e a ocorrência subsequente de "flash rusting" sobre a superfície a ser pintada tornaram-se problemas para a aderência desses tipos de resina. Devido à grande versatilidade da estrutura química da resina epóxi, sistemas de altos sólidos e sem solventes foram desenvolvidos para aplicação sobre substratos preparados obedecendo a determinados graus de limpeza por hidrojateamento a ultra-alta pressão e de enferrujamento ("flash rusting"). Essas tintas conhecidas como tolerantes à

umidade têm como mecanismo básico de aderência a retirada da película de água da superfície por reação química com a mesma.

Devido a este tipo de recobrimento orgânico ter sido fruto de pesquisas de fabricantes de resinas, de tintas e mais recentemente de centros de pesquisa de algumas empresas governamentais os quais não divulgam os resultados obtidos em seus estudos, não foram encontrados artigos, dentro do universo pesquisado disponível, que referenciassem o assunto. Por outro lado, através da conjunção de informações obtidas junto a profissionais da área, nos foi possível chegar à família de compostos químicos das iminas, mais precisamente cetiminas, como responsáveis pelo desempenho satisfatório destes produtos e a algumas das respectivas reações químicas que ocorrem quando aplicados sobre superfícies úmidas.

As cetiminas são compostos oriundos da reação de cetonas com aminas [15]:



As cetonas bloqueiam as aminas em uma reação reversível, na qual são produzidas cetiminas e água. Sendo a água removida do meio, durante uma síntese controlada de cetimina, o composto produzido torna-se estável. Durante a mistura dos dois componentes da tinta epóxi, a amina necessária para a cura da película de tinta é regenerada pela reação de hidrólise da dupla ligação carbono-nitrogênio da cetimina com a umidade do meio e a cetona evapora. É esta reação com a umidade existente na superfície metálica e no ambiente que faz a “secagem” do substrato e promove a aderência da tinta. A cura deste filme de tinta é mais lenta que as ocorridas por meio de aminas não-modificadas, por que as aminas são progressivamente desbloqueadas para reagirem. Este mecanismo é muito útil para estender o “pot life” das aminas alifáticas, embora o perfil final de suas propriedades não seja diferenciado em relação às aminas não-modificadas. Teoricamente, sistemas epóxi monocomponentes são também possíveis de serem formulados, entretanto, eles não têm sido largamente usados na prática, provavelmente por causa das aminas terciárias também presentes no meio que induzem a homopolimerização da resina epóxi.

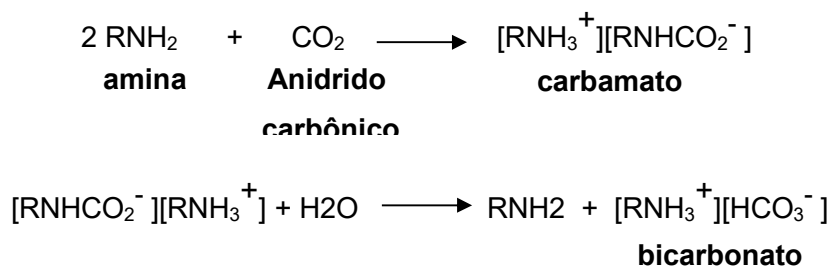
Uma questão que merece atenção especial é a possibilidade da ocorrência de exudação sobre a superfície da tinta aplicada, que é a migração dos grupos aminas (polares) para a superfície devido a sua alta concentração no meio (agente de cura),

deixando a superfície com uma aparência oleosa. Este fenômeno tem como prováveis causas:

- a baixa temperatura ambiental, que reduz a velocidade de cura da tinta, permitindo a migração de aminas para a superfície;
- incompatibilidade entre a resina epóxi e a amina (compostos aromáticos) utilizados;
- concentração superestimada de aminas presentes; ou ainda,
- formulação de produto com longo tempo de indução.

No campo, a ocorrência de exudação, durante a aplicação de várias demãos de tinta de um esquema de pintura, tem como consequência o descolamento das demãos subseqüentes àquela que apresentou este problema, caso esta oleosidade não seja retirada da superfície de modo efetivo antes da aplicação de nova camada de tinta.

Outra desvantagem da exudação é a reação da amina com o anidrido carbônico (CO₂) e a umidade presentes no ambiente, que resultará na formação de carbamatos e bicarbonatos, tornando opaco, manchado ou ainda deixando com aparência oleosa o filme de tinta curado, fenômeno denominado “blushing” ou “blooming”.



CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DAS TINTAS

As tintas ensaiadas foram escolhidas dentre os principais fornecedores de tintas presentes no mercado brasileiro. Um resumo das informações técnicas básicas relativas a cada produto encontra-se na Tabela III.1.

Os três primeiros produtos foram escolhidos por terem sido formulados para aplicação após o processo de limpeza de superfície por hidrojateamento a ultra-alta pressão e estarem disponíveis no mercado, no início do planejamento deste estudo. O quarto produto, indicado para uso após jateamento abrasivo seco, foi especificado com o intuito de comparar o desempenho deste com o daqueles novos, tolerantes à superfície úmida.

O método utilizado de aplicação dos produtos em chapas de aço foi o de pistola sem ar ("air less spray"), conforme recomendações presentes nos boletins técnicos dos fabricantes.

Tabela III.1: Informações técnicas fornecidas pelos fabricantes

Produto	Características	Espessura do filme seco por demão
A	Tinta epóxi modificada com amina, sem solvente, dois componentes, sem restrições de URA* ou ponto de orvalho.	150 µm
B	Tinta epóxi poliamina, sem solvente, dois componentes, pigmentado com produtos com função anticorrosiva, sem restrições de URA* ou ponto de orvalho, pigmentada com produtos anticorrosivos.	150 µm
C	Tinta epóxi sem solvente, dois componentes, sem restrições de URA* ou ponto de orvalho,	Até 350 µm
D	Tinta epóxi, sem solvente (VOC=33 g/l)**, dois componentes, atende Norma Petrobrás N-2629.	200 µm

*umidade relativa do ar **compostos orgânicos voláteis

III.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

III.2.1 CHAPAS DE AÇO

As chapas de aço utilizadas foram gentilmente fornecidas pela Marinha do Brasil, através do Arsenal de Marinha do Rio de Janeiro. Foram utilizadas chapas de aço-carbono SAE J403 grau 1020, de dimensões 100 mm x 150 mm x 3 mm e composição apresentada na tabela III.2. As chapas novas, originariamente pintadas com “shop primer”, foram desengorduradas com tolueno e submetidas à limpeza de superfície por jateamento abrasivo seco com areia, ao grau Sa 3 (metal branco) da Norma Sueca SIS 05 59 00.

Tabela III.2: Composição nominal do aço utilizado

Elemento	%
Carbono	0,17 / 0,23
Manganês	0,30 / 0,60
Fósforo, máx.	0,030
Enxofre, máx.	0,035

A fim de tentar simular a pior situação do estado das chapas dos navios, no início do período de manutenção dos mesmos, os corpos-de-prova sofreram um processo de envelhecimento acelerado em câmara de névoa salina “Q-FOG”, modelo CCT 600 da Q-Panel Lab Products por 250 horas, baseando-se na norma ISO 7253 (1996), empregando solução NaCl 3,5% em massa, com pH próximo a 6, concentração esta que se assemelha à concentração deste sal na água do mar [16,17]. Após esse envelhecimento, com as superfícies das chapas apresentando grau “D” de enferrujamento [18] (superfície completamente coberta de ferrugem, com pites visíveis), foi retirado um conjunto de chapas, com o intuito de caracterizar o teor de íon cloreto na superfície, após as etapas independentes de:

- envelhecimento;
- envelhecimento e lavagem em água corrente com escovação;
- envelhecimento, lavagem em água corrente com escovação, seguido de jateamento ao padrão Sa 2 ½;
- envelhecimento e posterior jateamento ao padrão Sa 2 ½;

- envelhecimento e posterior hidrojateamento a ultra-alta pressão, ao padrão DWJ -1; e
- envelhecimento e posterior hidrojateamento a ultra-alta pressão, ao padrão DWJ -2.

O objetivo deste procedimento foi caracterizar a influência dos tratamentos de superfícies sobre o nível de contaminação salina das superfícies.

As demais chapas foram divididas em três grandes grupos. O primeiro grupo teve suas superfícies lavadas em água corrente com escovação, secas e jateadas com abrasivo seco (areia) ao grau Sa 2 ½ (metal quase branco) da Norma SIS 05 59 00 (1967). O segundo e o terceiro grupos foram diretamente hidrojateados a ultra-alta pressão, ao grau DWJ-1 e DWJ-2 da Norma SSPC-VIS 4 / NACE VIS 7 (2001), respectivamente.

Todos os corpos-de-prova foram pintados em laboratório nas mesmas condições ambientais de temperatura e umidade relativa (27°C, 78% URA), com duas demãos da pistola "air-less spray" acoplada à bomba com razão de compressão 60:1, visando obter espessuras de película seca dos diversos produtos as mais homogêneas possíveis. No entanto, devido à grande dificuldade de aplicação das tintas C e D, inclusive com o retorno das mesmas para a fábrica a fim de serem reprocessadas, mesmo com a troca constante de bico aplicador e auxílio permanente de técnicos experientes em aplicação de tintas especiais, os produtos formavam leques heterogêneos, não foi possível manter variações de espessuras menores que 20% nos corpos-de-prova para todos os ensaios.

Após o período de cura das tintas, todas as amostras receberam uma camada de revestimento epóxi sem solvente nas bordas e no furo de fixação de etiquetas, a fim de evitar o surgimento de corrosão precoce nessas áreas críticas.

Além das chapas pintadas, foram preparados filmes livres utilizando extensor para a aplicação das tintas sobre filmes de poliéster.

III.2.2 SELEÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Após a secagem das chapas pintadas, foram medidas as espessuras das tintas por meio do equipamento Fischerscope MMS, cujos resultados médios, por ensaio, estão apresentados na tabela III.3. Os corpos-de-prova empregados para um mesmo ensaio foram selecionados considerando uma mesma faixa de variação de espessura. Apesar das dificuldades encontradas durante a aplicação das tintas,

consideramos ser possível obter resultados representativos de cada produto, tendo em vista o grande número de corpos-de-prova e ensaios pretendidos.

Tabela III.3: Espessura média das películas de tinta por ensaio

Ensaio	Espessura Média	Variação
Imersão em NaCl 3,5%	240 μm	15%
Névoa Salina	260 μm	15%
Câmara de Umidade	250 μm	25%
Descolamento Catódico	250 μm	30%
Impedância de Filme Livre	156 μm	4%
Permeabilidade ao vapor d'água	154 μm	4%

Para os ensaios de névoa salina e imersão em NaCl 3,5% os corpos-de-prova sofreram uma incisão de aproximadamente 5 cm na película de tinta, de modo a expor o substrato. Tal incisão foi feita horizontalmente em relação ao menor lado, distante três centímetros da borda inferior e dois centímetros das bordas laterais. Devido à alta espessura e ao estado vitrificado das tintas curadas, um motor de rotação variável com extensor e mandril, acoplado disco de corte de 0,6 mm foi usado para realizar a incisão.

III.2.3 FILMES LIVRES

Os filmes livres foram obtidos pela aplicação da tinta líquida sobre filmes de poliéster e placas de Teflon®. Após o período de cura de uma semana, estas películas foram destacadas cuidadosamente para que não houvesse dano às mesmas. Posteriormente, foi feita a medição de espessura ao longo dos filmes com equipamento Fischerscope MMS e retiradas amostras dos filmes que apresentaram espessuras semelhantes para a realização dos ensaios de permeação ao vapor d'água e medidas de impedância de filme livre.

Cabe ressaltar que, durante a cura dos filmes, a tinta B apresentou exudação.

III.3 ENSAIOS

III.3.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO QUANTO AO TEOR DE CLORETOS

O ensaio de determinação do teor de cloretos na superfície metálica foi realizado objetivando não apenas quantificar a presença deste íon nas diferentes superfícies a serem pintadas, mas também tentar correlacionar fenômenos físicos e químicos que pudessem ocorrer durante os demais ensaios com as diferentes concentrações de cloreto na interface metal/tinta. A metodologia efetuada nesta determinação foi a descrita abaixo:

- imersão, por 30 minutos, do corpo-de-prova metálico em um béquer contendo água destilada em ebulição;
- retirada do corpo-de-prova da água, procedendo-se à lavagem cuidadosa do mesmo com água quente, vertendo esta água de lavagem para o béquer;
- evaporação do volume de água resultante até aproximadamente 250 ml, deixando esfriar e filtrando, utilizando papel de filtro médio, para um balão volumétrico de 500 ml, e avolumando.
- realização da determinação de cloreto por análise colorimétrica.

III.3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS

III.3.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Embora os espectrogramas de absorção no infravermelho sejam, geralmente, muito complexos exibindo numerosas bandas, eles se mostram muito apropriados para comparação de produtos afins. Buscou-se assim caracterizar os revestimentos em estudo, através da identificação de bandas dos grupamentos químicos presentes em suas estruturas moleculares muito pouco conhecidas e assim tentar correlacionar com os seus diferentes desempenhos.

III.3.2.2 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA

O ensaio consiste na determinação do fluxo de vapor d'água que permeia o filme livre de tinta em função do tempo, em determinadas condições de temperatura e umidade relativa do ar. Este procedimento foi realizado com base na norma ASTM D1653 (1972), usando células conforme a apresentada na figura III.1

O compartimento existente no centro do cilindro de borracha foi preenchido com 25 ml de água destilada e o filme de tinta fixado entre os flanges existentes entre a tampa em acrílico e o cilindro de borracha. A célula foi colocada em dessecador, de onde era retirada a cada 24 horas para a pesagem, a fim de se verificar a perda de massa no período.

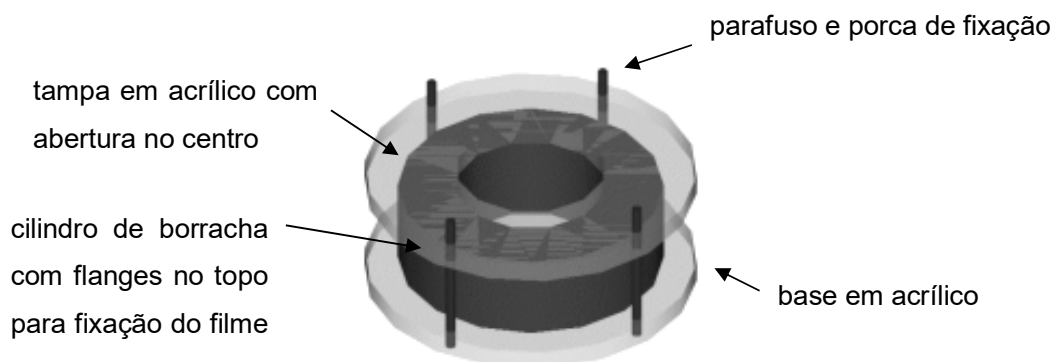


Figura III.1: Célula de permeação.

III.3.2.3 IMPEDÂNCIA DE FILME LIVRE

As medidas de impedância de filme livre foram feitas em células de dois eletrodos (vide Figura III.2), com a imersão do filme em solução 3,5% NaCl e a aplicação de uma diferença de potencial nula entre os dois compartimentos da célula. A metodologia empregada será a descrita no item III.5.

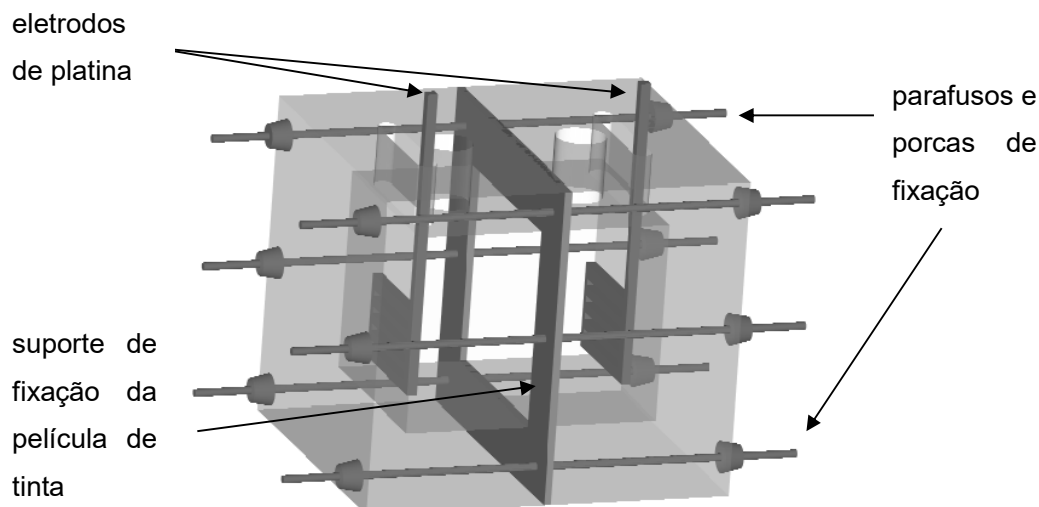


Figura III.2.: Célula de dois eletrodos.

III.4 ENSAIOS ACELERADOS

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

Nestes ensaios, foram expostas amostras em triplicatas com cada uma das quatro tintas em estudo, para cada tratamento de superfície realizado.

III.4.1 EXPOSIÇÃO À UMIDADE SATURADA

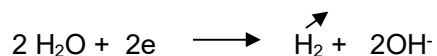
O ensaio de resistência do revestimento à água em 100% de umidade relativa e a temperatura de 40°C foi executado conforme norma ISO 6270-1 (1998). Utilizou-se uma Câmara de Umidade Saturada KE300U da Equilam Ind. e Com. Ltda. A verificação da deterioração do revestimento constou de inspeções visuais quanto ao empoamento a cada 500 horas. Ao final de 2000 horas de ensaio, as amostras foram retiradas da Câmara de Umidade, lavadas, secas e imediatamente submetidas a ensaios de aderência e de resistência à tração.

Este ensaio é mais crítico do que o de névoa salina com relação ao surgimento de bolhas, devido ao fenômeno da osmose, que é a passagem da água através de uma película de tinta causada pela diferença de concentrações salinas. A água

destilada passa pela película para tentar diminuir o diferencial de concentração de compostos solúveis que se formam na interface metal / tinta oriundos de contaminação durante o processo de limpeza de superfície ou ocasionados pela corrosão.

III.4.2 DESCOLAMENTO CATÓDICO

O ensaio de descolamento catódico, levado à prática baseando-se no método “B” da norma ASTM G8 (1972), tem como objetivo avaliar os efeitos (grau de empolamento e descolamento) causados por um sobrepotencial de polarização sobre os diversos revestimentos imersos em um eletrólito. A reação que rege este processo de degradação do recobrimento é a de redução da água, levando à produção de gás hidrogênio e alcalinização do meio. Esta reação, dependendo das características da tinta como permeabilidade e resistência química ao meio alcalino, pode provocar fenômenos de empolamento e / ou descolamento do filme de tinta em torno de áreas de falha:



Este ensaio foi realizado empregando-se três células independentes, consistindo cada uma delas de uma cuba plástica, contendo um eletrodo de referência de calomelano saturado (ecs) ligado a um potenciostato OMNIMETRA PG-19, gerando um potencial constante de $-1,5 \text{ V}_{(\text{ecs})}$ para as amostras pintadas imersas. Seguindo critérios da referida norma, em cada corpo-de-prova foi produzida uma falha intencional; furo com diâmetro de 6 mm no revestimento, deixando o metal exposto.

Após 30 dias de ensaio, uma célula foi desligada e suas chapas foram retiradas, lavadas e secas. Vinte e quatro horas depois, avaliou-se a tinta quanto ao empolamento e ao descolamento, neste realizando um corte em forma de asterisco no sentido radial a partir do furo e, com auxílio de um estilete, a tentativa de retirada do revestimento a partir da borda do furo. O cálculo da área de descolamento foi realizado com o auxílio do programa AutoCAD2000.

As demais células foram desligadas após 60 e 90 dias de ensaio, respectivamente, e avaliadas conforme procedimento descrito anteriormente.

III.4.3 NÉVOA SALINA

Os corpos-de-prova foram submetidos a ensaios de Névoa Salina em uma câmara Q-FOG Cyclic Corrosion Tester da Q-Panel Lab Products, tendo como base a norma ISO 7253 (1996) e o emprego de solução NaCl 3,5% e temperatura de 35°C, por um período de 3000 horas. O processo de deterioração das tintas foi monitorado por inspeções visuais com verificações quanto ao empolamento e medidas de impedância eletroquímica inicialmente a cada 250 horas. Contudo, como o processo degenerativo era lento, a frequência de verificações passou para cada 500 horas. Ao final de 3000 horas de ensaio, foram realizados ensaios de adesão ("Pull-Off Test"), medidas de avanço da corrosão no risco e avaliação da corrosão na chapa sob as películas de tintas.

Em cada verificação periódica, os corpos-de-prova eram retirados da câmara, preliminarmente lavados com água corrente e em seguida com água destilada. Depois de secos com papel absorvente, eram deixados na posição vertical para secagem adicional por 24 horas, quando eram procedidas as medidas de impedância eletroquímica e imediatamente retornados para a câmara de névoa salina.

III.4.4 IMERSÃO EM SOLUÇÃO NaCl 3,5%

Adotou-se os procedimentos do método 1 da norma ISO 2812-1 (1993). Os corpos de prova em triplicata foram imersos verticalmente em solução NaCl 3,5% a temperatura ambiente, sem agitação, por um período de 5400 horas. Mensalmente, realizou-se inspeção visual a fim de observar a existência de empolamento e monitoramento com medida de impedância eletroquímica.

Ao final de 5400 horas de ensaio, as amostras foram retiradas das cubas, lavadas, secas e submetidas à teste de adesão ("Pull-Off Test"), medidas de avanço da corrosão no risco e avaliação da corrosão na chapa.

III.5 MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

As medidas de impedância foram realizadas empregando um potenciostato OMNIMETRA PG-19, um analisador de função de transferência SOLARTRON SI 1255 controlado por computador com programa desenvolvido no próprio laboratório, e um

osciloscópio duplo traço HEWLETT-PACKARD modelo 54600A. A faixa de frequência foi de 40 kHz a 4 MHz, com amplitude de perturbação de 14 mV (rms).

Nos ensaios monitorados por medidas de impedância eletroquímica foram utilizadas células clássicas a três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ecs) e o contra-eletrodo o de platina.

Objetivando minimizar ou evitar possíveis distorções provocadas pelo instrumental, foram tomados cuidados experimentais como a utilização de gaiola de Faraday, a escolha adequada do eletrodo de referência e dos resistores utilizados na amplificação da corrente de resposta.

Neste estudo, as medidas de impedância foram obtidas na forma de diagramas de Nyquist (figuras A.7-A.14 do anexo), de onde foram retirados parâmetros para a elaboração dos diagramas de capacitância vs. tempo e resistência vs. tempo.

Todos os ensaios efetuados para caracterização das tintas, exceto o de infravermelho e o de delaminação catódica, foram monitorados com medidas de impedância eletroquímica.

III.6 MEDIDAS DE ADERÊNCIA

Os procedimentos utilizados para estes ensaios foram baseados nas normas ASTM D 3359 (1987), método “A” (corte em “X”); e ASTM D 4541 (1985), resistência à tração (“Pull-Off Test”). Os ensaios foram realizados em corpos de prova conforme preparados (aderência inicial) e após os ensaios de corrosão.

Devido à alta espessura e ao estado vitrificado das tintas curadas, a incisão em “X” foi realizada com o uso de um motor de suspensão de rotação variável com cabo rotativo flexível e mandril, acoplando disco de corte de 0,6 mm, e o arrancamento, com fita adesiva SCOTCH da 3M.

O ensaio de resistência à tração foi realizado com o equipamento PATTI 110 desenvolvido pela SEMicro Division M.E. Taylor Engineering, INC. com pistão F-8.

III.7 MEDIDAS DE AVANÇO DA CORROSÃO A PARTIR DA INCISÃO

Foram realizadas medidas do avanço da corrosão a partir da incisão, com base na norma ASTM D1654 (1992), nos corpos-de-prova submetidos aos ensaios de névoa salina e de imersão em solução 3,5% NaCl.

III.8 AVALIAÇÃO DA CORROSÃO NO SUBSTRATO

Esta modalidade de avaliação foi executada com base na norma ISO 4628-3 (2003), nos mesmos corpos-de-prova empregados na verificação do avanço da corrosão a partir da incisão.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÍONS CLORETO

Examinando os resultados da análise de íons cloreto nos extratos aquosos obtidos a partir de corpos-de-prova com condições diferenciadas de tratamento de superfície (tabela IV.1), observamos que o jateamento abrasivo seco, padrão Sa 2 ½, reduziu o teor de contaminantes invisíveis, neste caso íons cloretos, presentes na superfície à faixa de classificação SC-3 da norma SSPC-SP12/NACE No.5 [4]. No entanto, este valor é considerado elevado para aplicação de pintura, mesmo realizando uma prévia lavagem da superfície com água corrente (amostra 4), uma vez que a maioria dos fabricantes de tintas estabelece que a superfície a ser pintada não deverá conter mais do que 7 µg/cm² de íons cloreto, o que corresponde ao padrão SC-2[4].

Tabela IV.1: Teor de contaminação por íons Cl⁻ na superfície das chapas metálicas, após diversos tratamentos de superfície.

	Amostras					
Concentração	1	2	3	4	5	6
µg Cl ⁻ /cm ²	734,4	450,0	18,8	12,5	4,1	3,8

sendo:

amostra 1 - placa retirada da névoa salina;

amostra 2 - retirada da névoa salina e lavada;

amostra 3 - retirada da névoa salina e jateada ao padrão Sa 2 1/2;

amostra 4 - retirada da névoa salina, lavada e jateada ao padrão Sa 2 1/2;

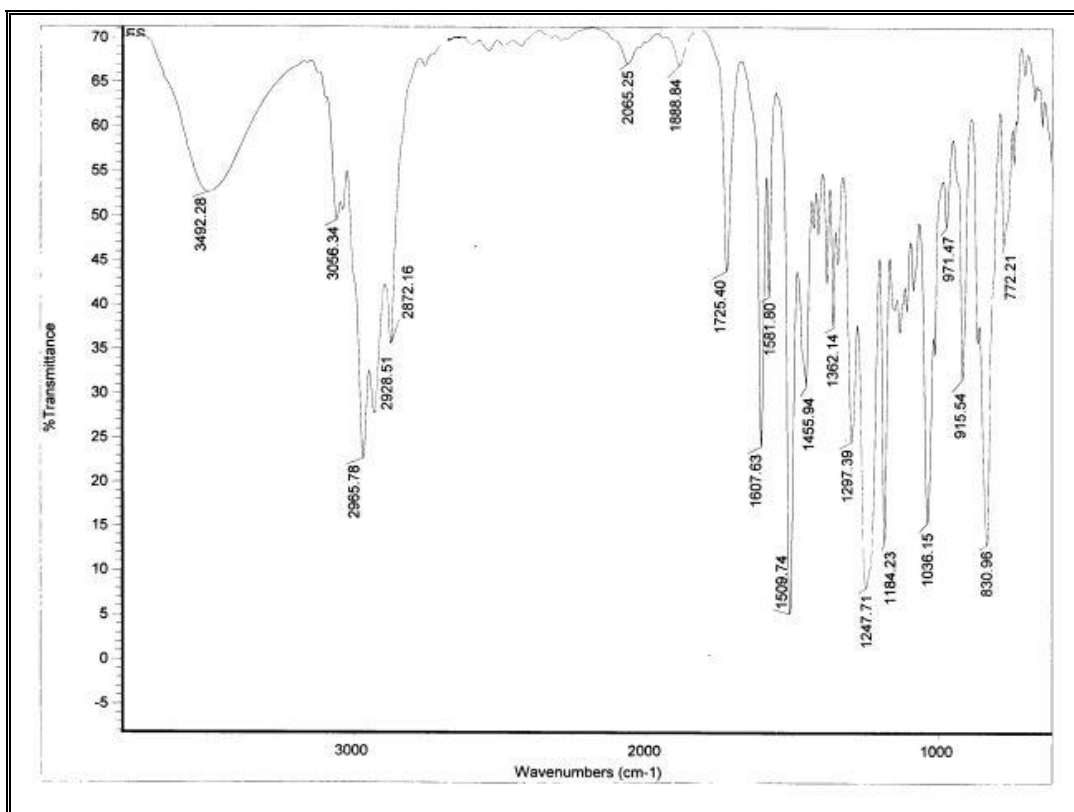
amostra 5 - retirada da névoa salina e hidrojateada ao padrão DWJ-2; e

amostra 6 – retirada da névoa salina e hidrojateada ao padrão DWJ-1.

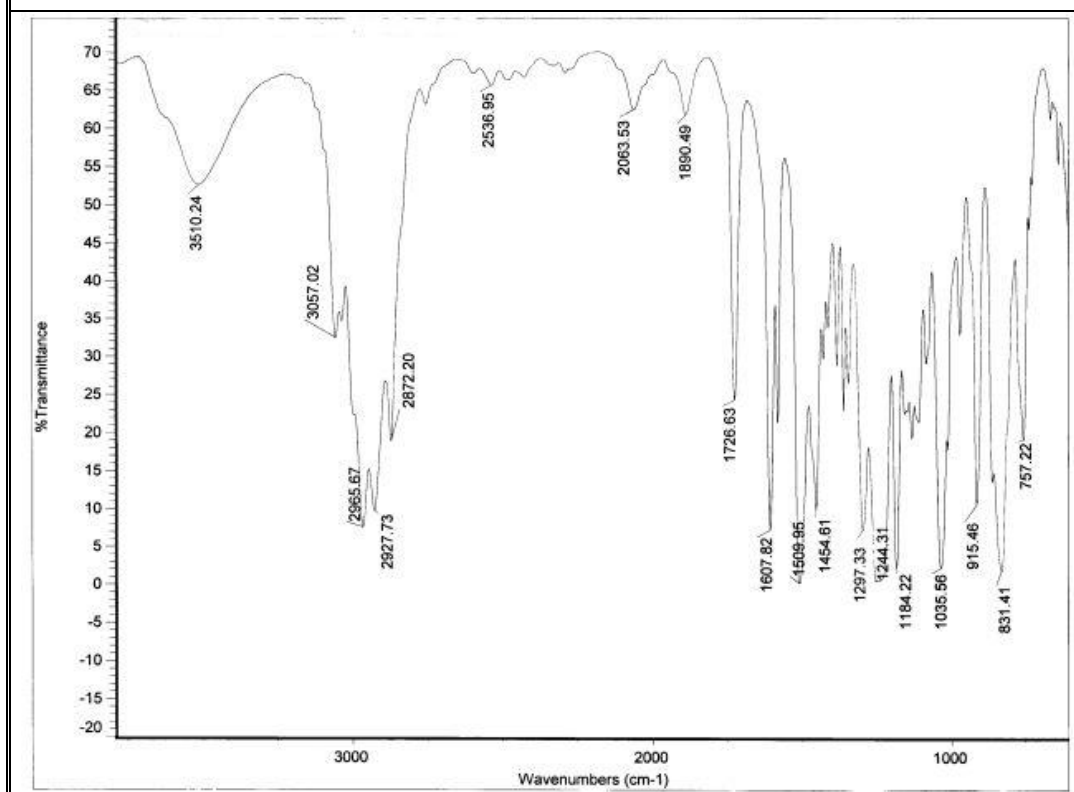
Assim sendo, somente as amostras 5 e 6, onde foram aplicados os hidrojetamentos a ultra-alta pressão apresentaram-se dentro dos limites aceitos para aplicação de revestimentos orgânicos ($< 0,007 \text{ mg/cm}^2 \text{ Cl}^-$), padrão SC-2 . Verifica-se também que a pequena diferença dos valores obtidos entre as duas amostras foi originada provavelmente devido a dificuldade visual em se determinar o momento exato de interromper o hidrojetamento. A norma [5] apresenta padrões fotográficos difíceis de serem reproduzidos no campo, uma vez que imediatamente após o hidrojato inicia-se o processo de corrosão superficial (“flash rusting”) que altera a aparência do corpo-de-prova.

IV.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Através desta técnica, cujos espectrogramas estão nas figuras IV.1, IV.2, IV.3 e IV.4, foi possível identificar a presença de iminas (cetiminas) no veículo epoxídico dos componentes “B” das tintas A e C. Entretanto, embora a tinta B também, segundo o fabricante, seja um produto quimicamente similar e indicado para as mesmas finalidades, a banda característica de imina não foi visualizada (figura IV.3). Ainda que esta banda possa estar encoberta por outros compostos, não se pôde através desse ensaio garantir “similaridade química” da amostra B com as amostras A e C.

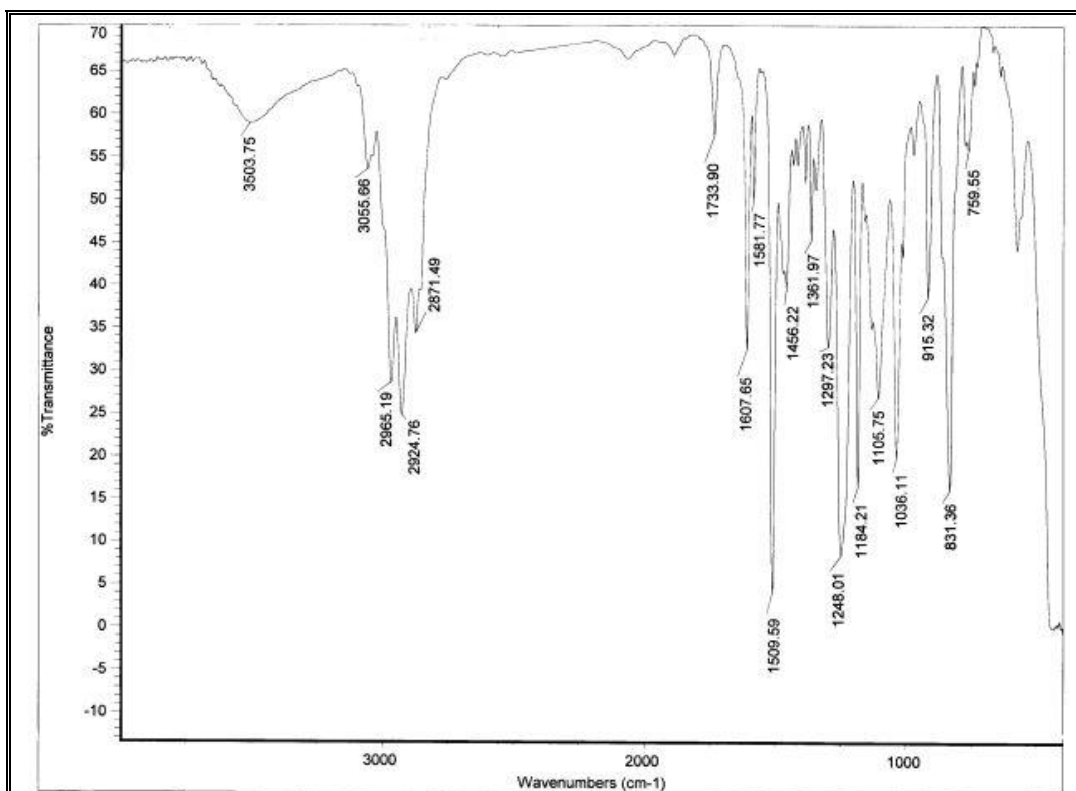


Tinta A

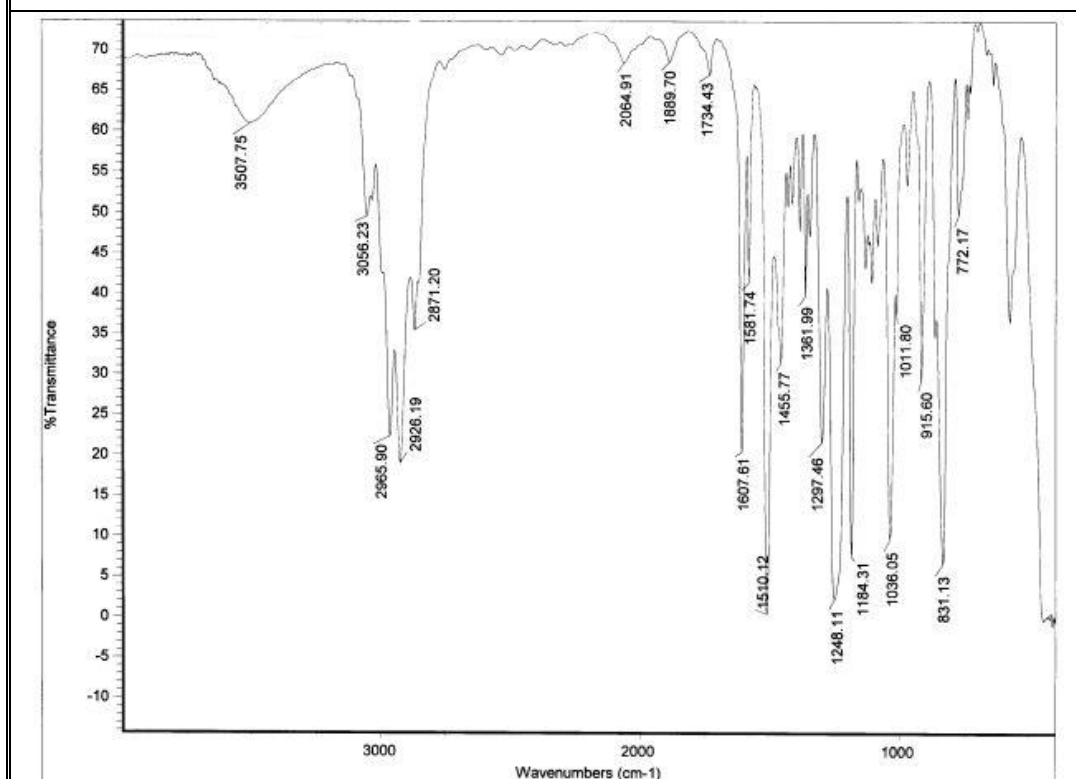


Tinta B

Figura IV.1: Espectrogramas de infravermelho dos componentes "A" das tintas A e B



Tinta C



Tinta D

Figura IV.2: Espectrogramas de infravermelho dos componentes "A" das tintas C e D

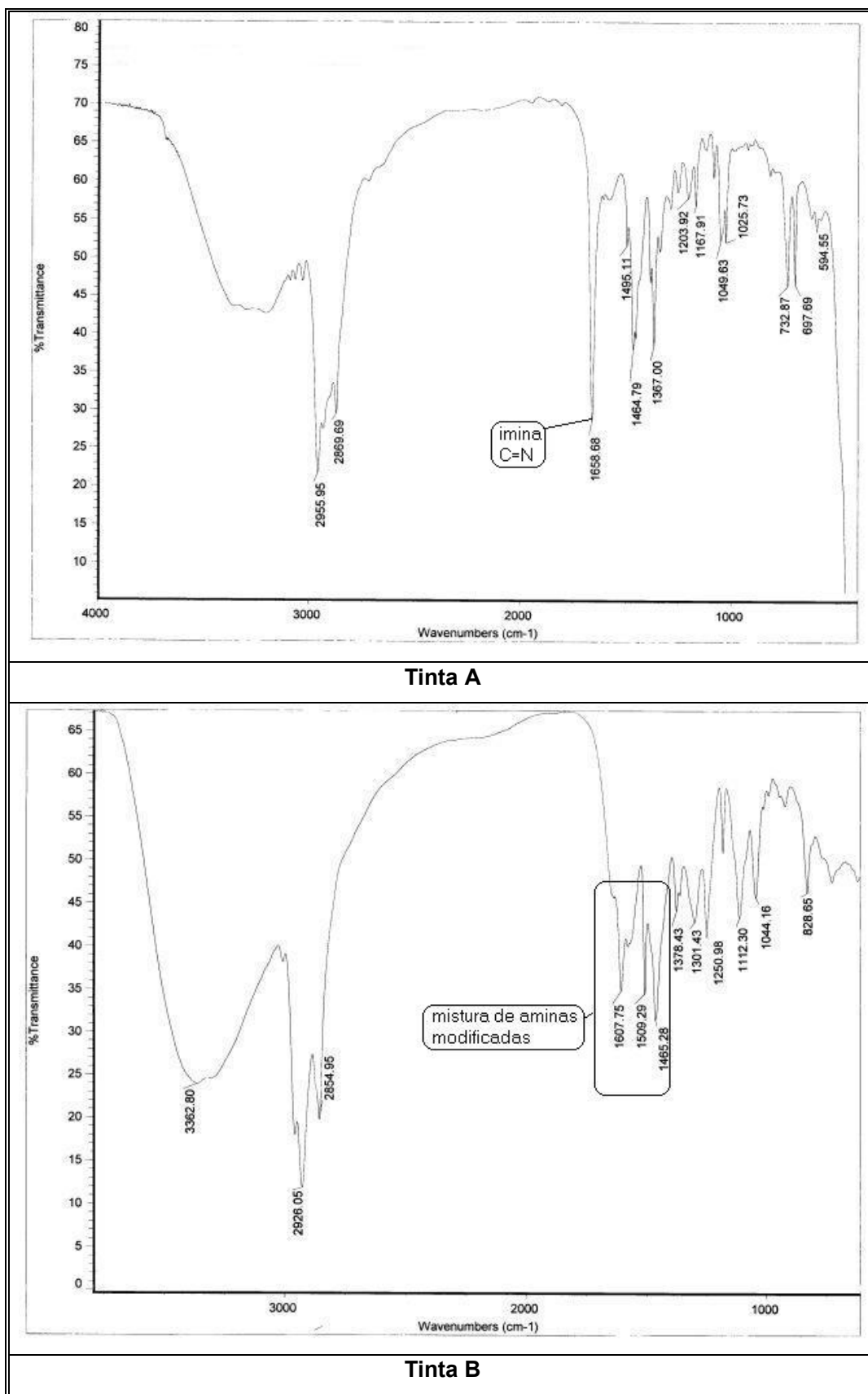
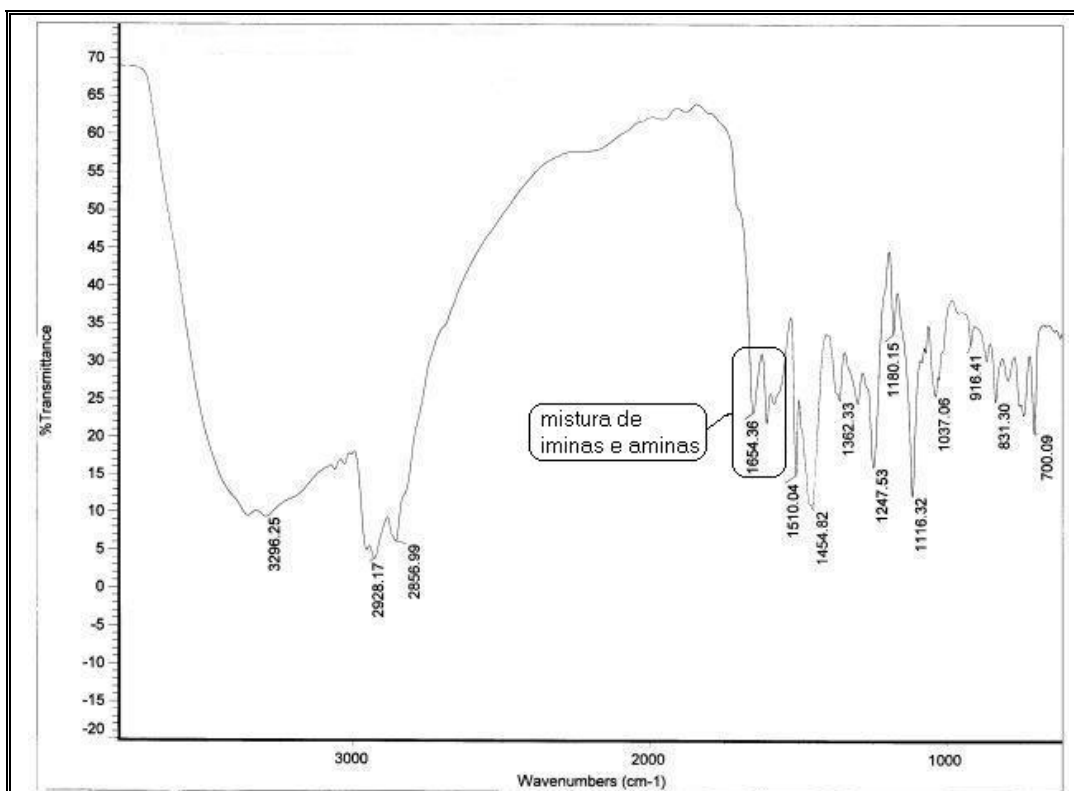
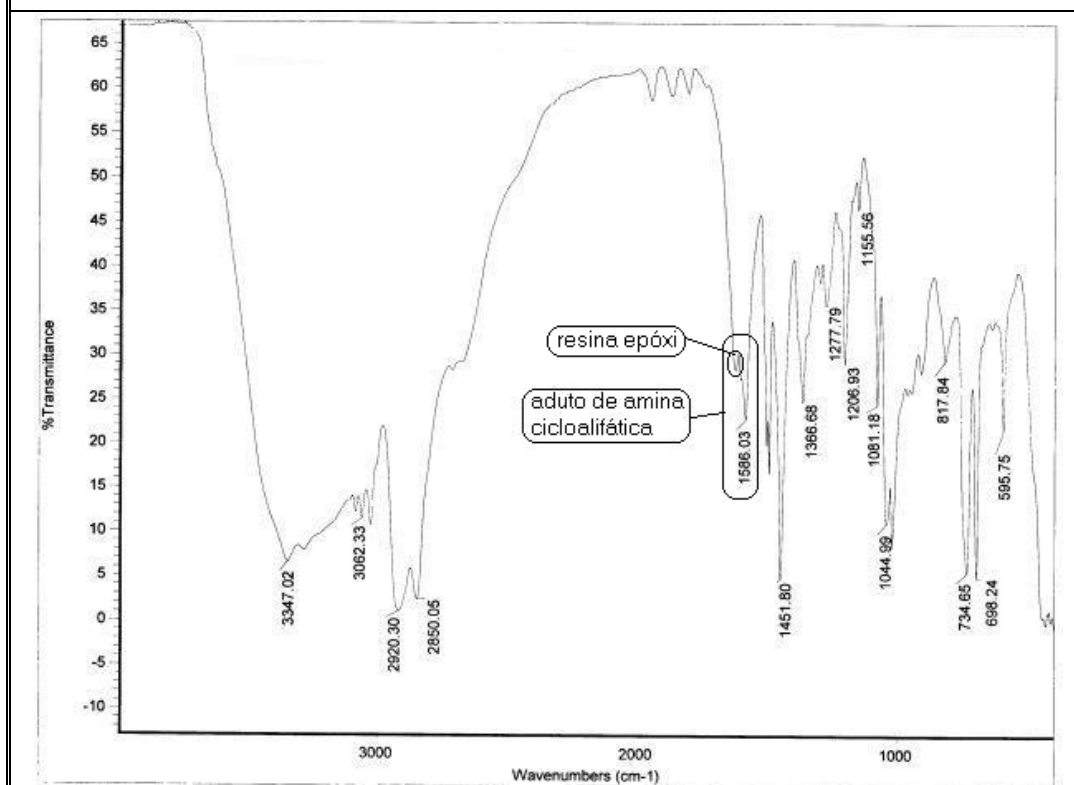


Figura IV.3: Espectrogramas de infravermelho dos componentes "B" das tintas A e B.



Tinta C



Tinta D

Figura IV.4: Espectrogramas de infravermelho dos componentes "B" das tintas C e D

IV.3 ENSAIOS DE ADERÊNCIA

Para facilitar a análise dos resultados dos ensaios de aderência, são apresentados na figura IV.5 os gráficos das forças médias de tração de ruptura para cada uma das tintas estudadas nos respectivos ensaios de corrosão. Nesses gráficos, foram colocados todos os valores medidos, independente do tipo de falha. De um modo geral, observa-se tendência das tintas em apresentar redução dos seus valores de tração de ruptura, comparativamente aos valores iniciais. Independentemente do ensaio realizado, a tinta B apresentou os menores valores de tração, enquanto as tintas A, C e D mantiveram valores médios altos, com exceção do ensaio em câmara de umidade, onde as forças de tração da tinta D se igualaram as da tinta B, aproximadamente 6 MPa.

Informações complementares importantes podem ser obtidas das tabelas A.1, A.2 e A.3. A tinta B caracteriza-se por apresentar falhas adesivas de grande amplitude, além das forças de tração terem valores reduzidos em relação às demais tintas, em todos os ensaios de corrosão e tratamentos de superfície analisados. Especificamente quando aplicadas sobre tratamento de superfície WJ-1, as tintas A e C apresentaram muitas falhas de natureza coesiva e comportamentos semelhantes ao longo dos ensaios. A tinta D apresentou falhas de natureza adesiva na maioria dos corpos-de-prova ensaiados, em particular naqueles submetidos à câmara de umidade, onde 100% das falhas ocorridas foram adesivas, independente do tratamento de superfície empregado. A tinta A foi a que mostrou a influência do tratamento de superfície, apresentando melhor aderência nas superfícies hidrojateadas, na maioria dos ensaios.

Cabe ressaltar que todos os corpos-de-prova ensaiados empregando o método do “tape test” - ASTM D3359, apresentaram classificação X_0Y_0 , não sendo observado qualquer tipo de falha. No entanto, uma análise mais apurada de cada chapa, com o uso de uma espátula, mostrou que as películas da tinta D se encontravam praticamente soltas (sem adesão) na região dos entalhes em “X”. Atribui-se esta limitação do “tape-test” à alta espessura e reduzida flexibilidade da película de tinta, o que não permitiu a retirada da tinta por meio da fita adesiva. Tendo em vista o acima exposto, não foram apresentados os resultados deste ensaio nas tabelas A.1, A.2 e A.3. Assim, considerando a dificuldade da execução do ensaio para essas tintas epóxi de alta espessura, sugere-se que em futuros estudos seja empregada a norma ISO 2409 (“cross-cut test”), uma vez que a referida norma classifica a espessura da tinta em uma determinada faixa, a qual ordena a espessura dos cortes quadrangulares a

serem realizados, facilitando o desprendimento da película, quando houver baixa aderência, e a execução do ensaio.

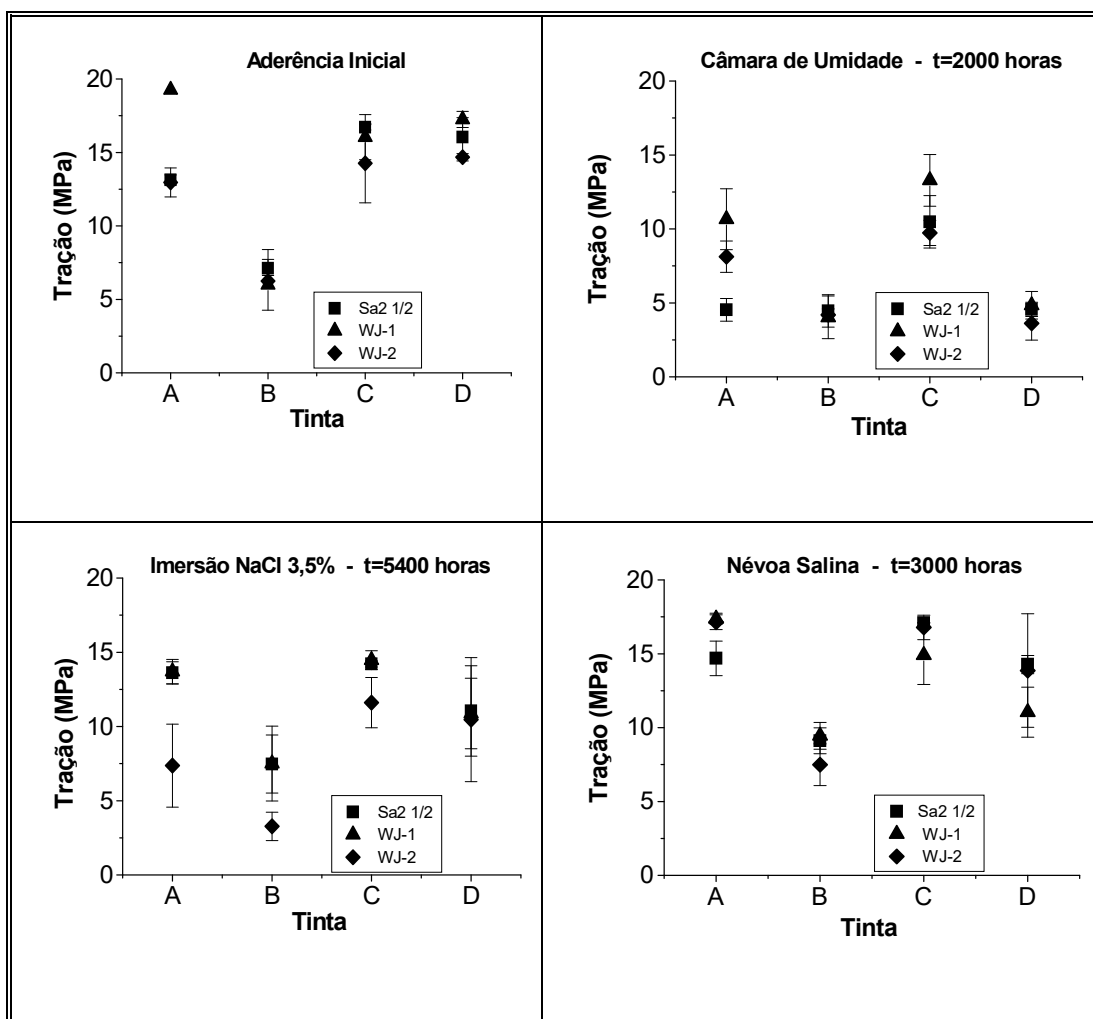


FIGURA IV.5: Gráficos dos resultados médios do ensaio de aderência, independente do tipo e área de falha

IV.4 PROPRIEDADES DE BARREIRA

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos referentes às propriedades de barreira das tintas. Será avaliado o grau de empolamento, variação de capacitâncias e resistências, presença de corrosão sob a película de tinta e permeabilidade ao vapor d'água.

IV.4.1 AVALIAÇÃO DE EMPOLAMENTO NOS CORPOS-DE-PROVA PINTADOS

De acordo com os dados relativos à imersão em solução de NaCl 3,5% apresentados nas tabelas A.1, A.2 e A.3, verifica-se que as tintas A e D não sofreram empolamento em nenhum dos três tratamentos de superfície analisados, assim como a tinta B, no tratamento por hidrojateamento ao padrão WJ-1 e a tinta C, no tratamento abrasivo seco. De uma maneira genérica, as tintas A, C e D apresentaram melhor desempenho (sem empolamento) no tratamento abrasivo seco, enquanto as tintas A e D no hidrojateamento a ultra-alta pressão.

No ensaio de Névoa Salina, a tinta D voltou a apresentar o melhor desempenho, com ausência de empolamento em 100% de suas películas, relativamente a todos os tratamentos de superfície. As tintas A e C não sofreram empolamento nos tratamentos Sa2 ½ e WJ-1, enquanto a tinta B obteve bom desempenho apenas no tratamento WJ-1.

Em Câmara de Umidade, a tinta D continuou sem apresentar empolamento na película nos três tratamentos de superfície. Pode-se observar ainda que dentre as tintas formuladas para aplicação sobre superfícies hidrojateadas, não houve diferença significativa entre as tintas A, B, e C.

IV.4.2 MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Na figura IV.7, são mostrados os gráficos representativos de capacitância com o tempo dos filmes livres das tintas A, B, C e D. Na condição de película de tinta livre do substrato, os gráficos exibem valores iniciais médios de capacitância em torno de 10^{-1} nF.cm⁻². Essa propriedade da tinta, indicativa da capacidade da mesma em absorver água, aumenta claramente nas primeiras 24 horas, nas tintas A e C, a partir das quais permanecem em um patamar médio da ordem de 10^{-1} nF.cm⁻². A tinta B sofre um aumento inicial discreto de capacitância, estabilizando a valor médio de 8×10^{-2} nF.cm⁻². Observa-se que a tinta D praticamente não absorve água, permanecendo com a mesma capacitância inicial até o final do ensaio.

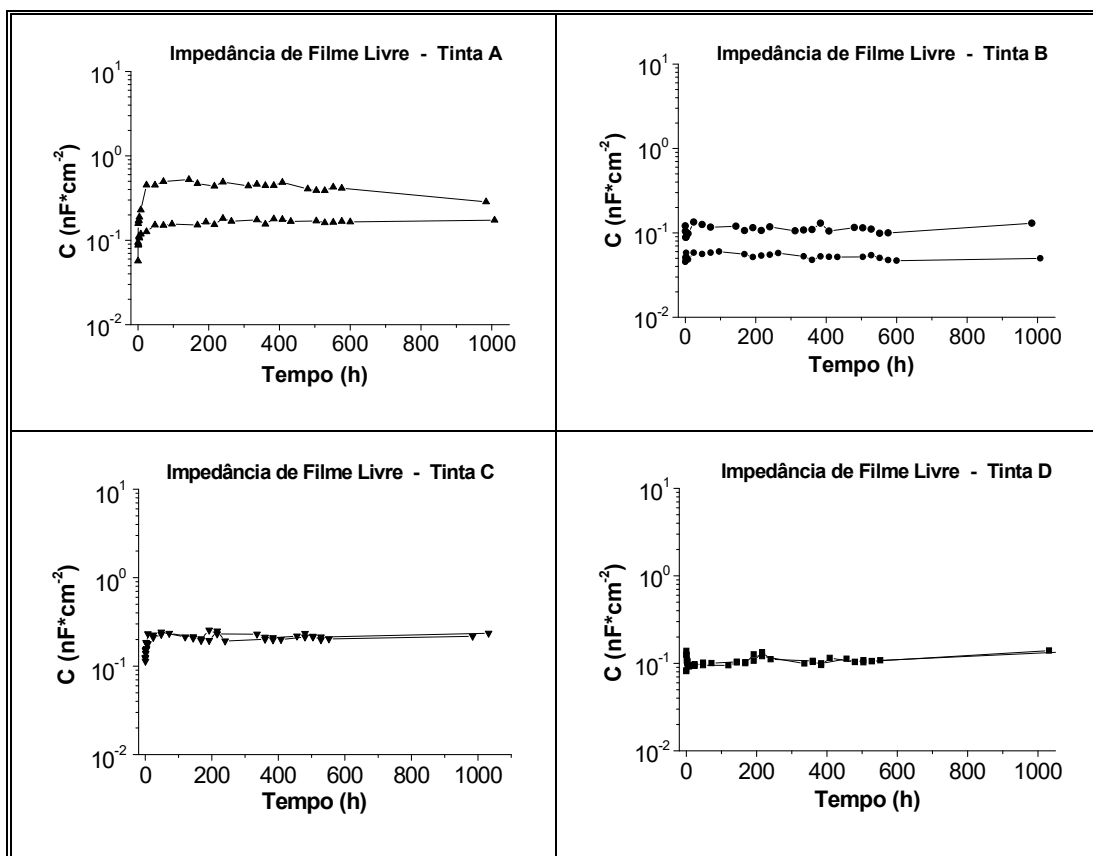


Figura IV.6: Gráficos da capacitância de filmes livres com o tempo de imersão em NaCl 3,5%, para amostras em duplicata

Com relação aos resultados presentes na figura IV.8, observa-se que, com relação à resistência, a degradação dos filmes de tinta obedece a cinéticas distintas. Por exemplo, a tinta A iniciou o ensaio com valores médios de resistência da ordem de $10^4 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, apresentando ao longo de 13 dias redução deste valor e um subsequente processo de estabilização da degradação, permanecendo com valores médios de resistência da ordem de $6 \times 10^2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ até o final do ensaio. Por outro lado, a tinta B iniciou o ensaio apresentando valores de resistência em torno de $10^4 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$. A tinta C, comparativamente com as demais tintas, apresentou a maior redução de resistência, iniciando o ensaio com $8 \times 10^3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ e reduzindo ao longo de 41 dias para $10^2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, patamar no qual permaneceu até o término do ensaio. A tinta D obteve o melhor desempenho, quando comparado com as demais, mantendo sua resistência constante, próxima de $10^4 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, durante todo o ensaio.

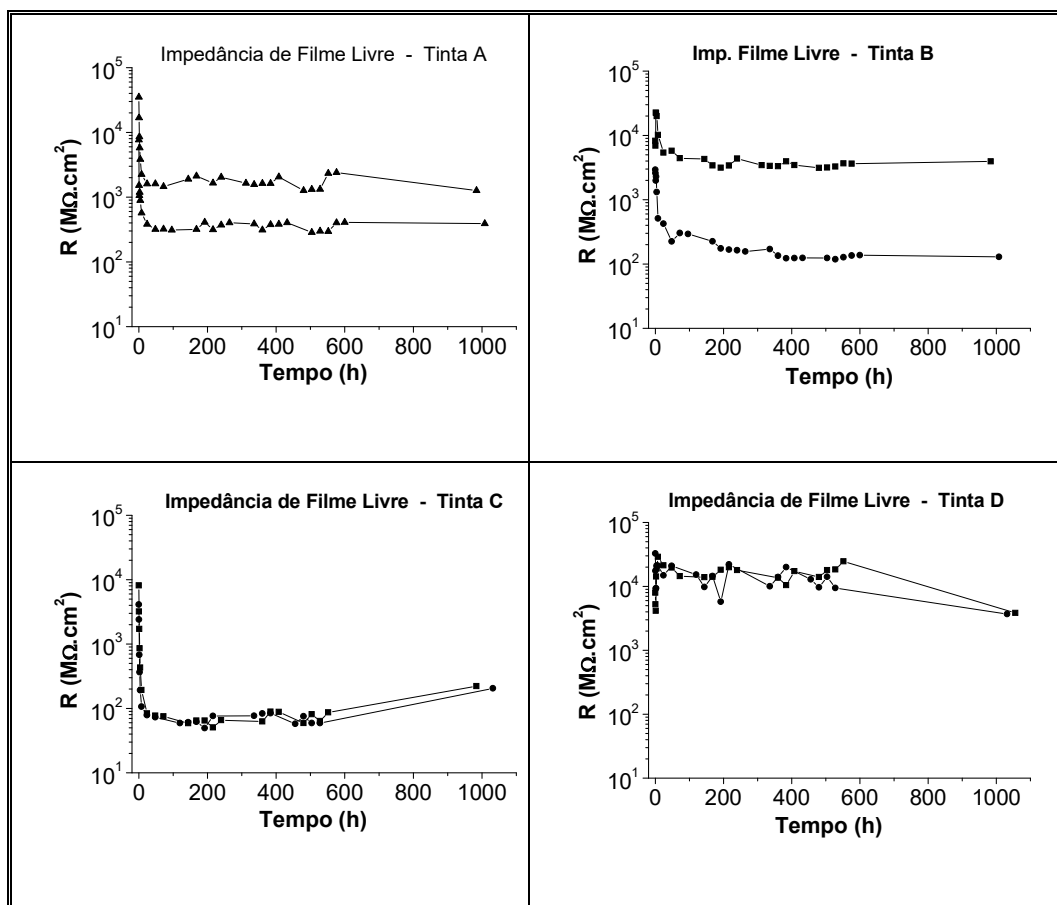


Figura IV.7.: Gráficos de resistências dos filmes livres com o tempo de imersão em NaCl 3,5%, para amostras em duplicata

Na Figura IV.9 estão os gráficos comparativos da capacitância das amostras pintadas ao longo do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%. A princípio todas as tintas apresentam valores de capacitância semelhantes, próximo a $10^{-1} nF \cdot cm^{-2}$, coerente com as medidas dos filmes livres. Com o aço pintado, nota-se uma diferenciação de comportamento da capacitância de cada tinta com o tempo, não havendo, no entanto, distinção entre os tipos de tratamento de superfície empregados. Outro ponto que deve ser ressaltado é o maior valor de capacitância apresentado pela tinta A durante o ensaio, próximo a $10^0 nF \cdot cm^{-2}$, enquanto as demais tintas permanecem em um patamar de valor próximo a $10^{-1} nF \cdot cm^{-2}$.

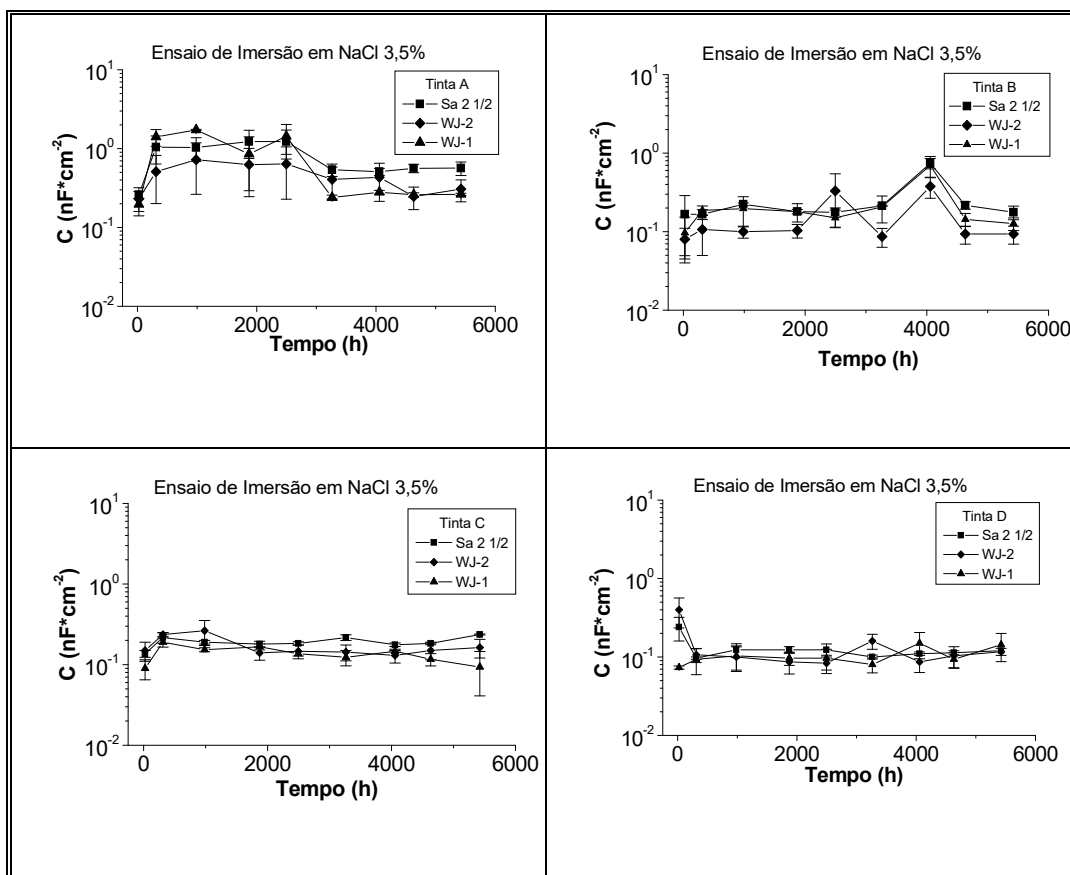


Figura IV.8: Gráficos da variação da capacitância em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%

Com relação às medidas de resistência, na figura IV.10, observa-se que a degradação das amostras pintadas obedece a cinéticas distintas. Por exemplo, a tinta A iniciou o ensaio com valores de resistência em torno de $2 \times 10^3 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$, apresentando ao longo de 13 dias redução deste valor e um subsequente processo de estabilização da degradação, permanecendo com valores de resistência da ordem de $6 \times 10^2 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ até o final do ensaio. Por outro lado, a tinta B iniciou o ensaio apresentando valores de resistência que variam de $10^3 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ a $10^4 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$, no entanto, dependendo do tratamento de superfície aplicado sobre a superfície, ocorreram variações de comportamento com reduções significativas de resistência. Essa redução foi maior no tratamento WJ-2 e menor no Sa 2 1/2. A tinta C, comparativamente com as demais tintas, apresentou a maior redução de resistência, iniciando o ensaio com $2 \times 10^3 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ e reduzindo ao longo de 41 dias para $10^2 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$, patamar no qual permaneceu até o término do ensaio. A tinta D

caracterizou-se pelos maiores valores quando comparada com as demais, mantendo sua resistência constante, próxima de $10^4 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, durante todo o ensaio.

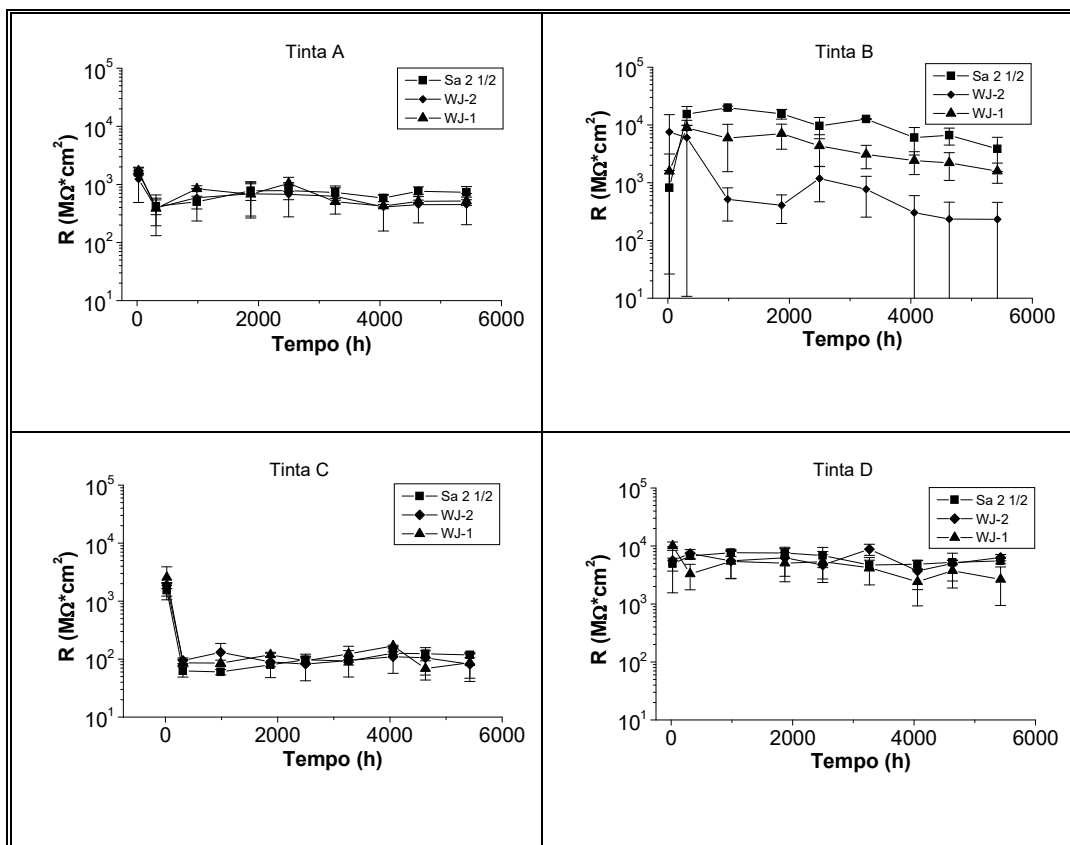


Figura IV.9: Gráficos da variação da resistência em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%

No ensaio de Névoa Salina, as medidas de capacitância (figura IV.11) mostram que as tintas estudadas apresentam um valor médio de capacitância em torno de $10^{-1} \text{ nF}\cdot\text{cm}^{-2}$. Outrossim, vale ressaltar que não houve distinção de comportamento relacionado com o tratamento de superfície utilizado, exceto para tinta A, a qual apresentou um comportamento peculiar em relação às demais tintas, com valores menores de capacitância, relativos ao padrão de tratamento de superfície WJ-2. Adicionalmente, a tinta D apresentou valor médio constante de capacitância, menor que as demais tintas, da ordem de $7 \times 10^{-2} \text{ nF}\cdot\text{cm}^{-2}$

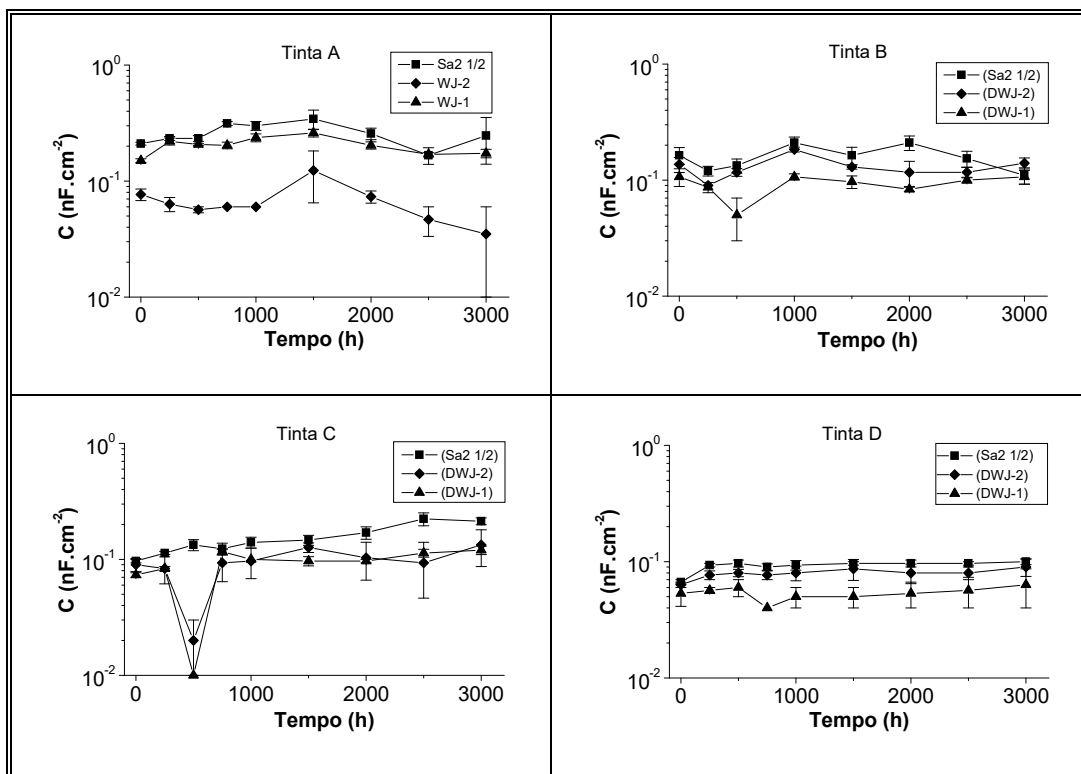


Figura IV.10: Gráficos da variação da capacitância em função do tempo de ensaio em câmara de névoa salina

Conforme pode ser observado na figura IV.12, as tintas B e D apresentam valores médios de resistência da ordem de $10^4 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$, enquanto as tintas A e C, em torno de $10^3 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$. Uma característica que deve ser destacada neste ensaio é que somente a tinta A apresenta diferença de resistência, de acordo com o tratamento de superfície empregado. Amostras com o tratamento superficial padrão WJ-1 possuem resistências próximas a Sa2 1/2 e maiores que WJ-2, cerca de duas ordens de grandeza.

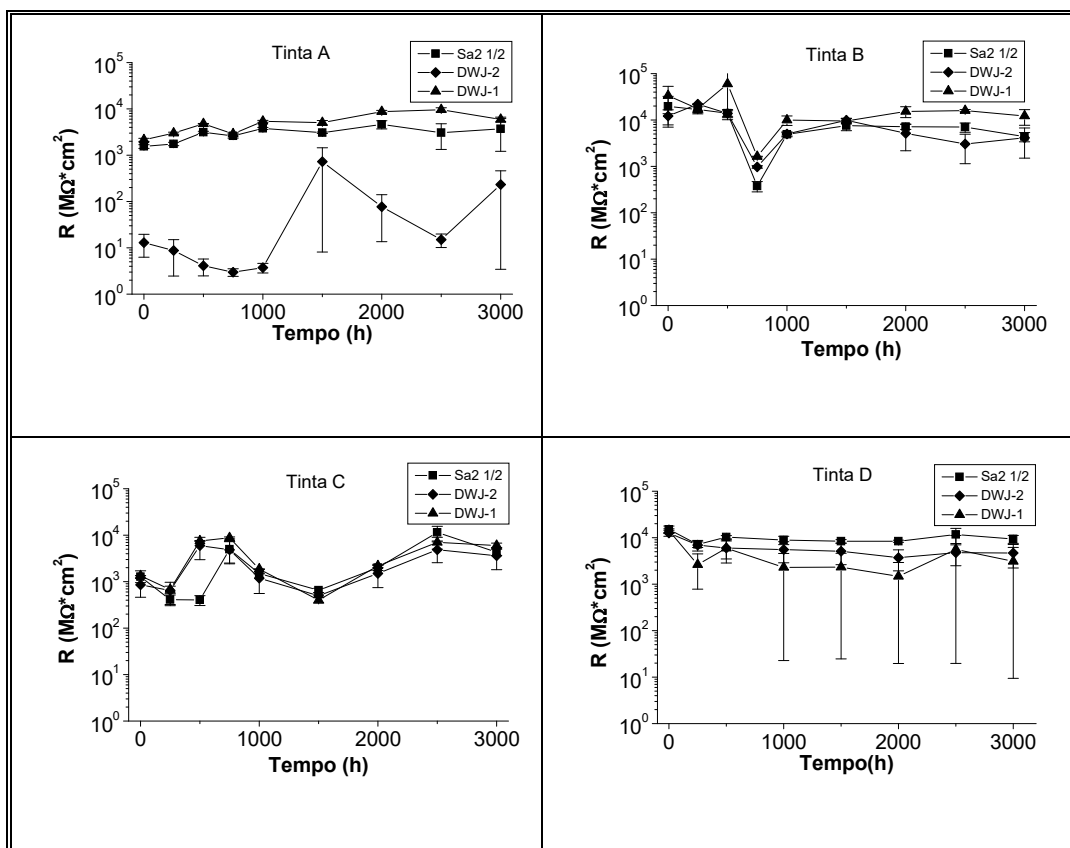


Figura IV.11: Gráficos da variação da resistência em função do tempo de ensaio em câmara de névoa salina

De um modo geral, a deterioração das propriedades de barreira de sistemas de pintura são bem caracterizadas pelas variações de resistência e capacitância. Tais parâmetros, obtidos de medidas de impedância em altas frequências, refletem o desenvolvimento de porosidade e absorção de eletrólito, respectivamente. Nesse contexto, as medidas de impedância sugerem que, embora todas as tintas possam ser classificadas como de alto desempenho ($R > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$) [19], as tintas B e D possuem as melhores propriedades de barreira, com maior destaque para a tinta D. Efetivamente, foram elas que apresentaram menores capacitâncias e maiores resistências. É importante lembrar que essas foram as tintas que apresentaram menores aderências. Portanto, a escolha de um sistema de pintura entre os que estão sendo avaliados exigirá um criterioso balanço de suas propriedades em função do seu local de aplicação. Nesse sentido, torna-se imprescindível complementar-se a avaliação desses revestimentos verificando como eles se comportam diante de um dano mecânico (avanço da corrosão a partir da incisão) e quando aplicados em estruturas com proteção catódica.

IV.4.3 MEDIDAS DE AVANÇO DA CORROSÃO A PARTIR DA INCISÃO

A fim de proporcionar uma rápida visualização do comportamento de cada tinta, quanto ao avanço da corrosão a partir da incisão, nos ensaios de imersão em solução de NaCl e névoa salina, são apresentados na figura IV.13, os valores médios calculados para cada um dos tratamentos de superfície utilizados. Fotografias das amostras após os ensaios estão em apêndice nas figuras A.1, A.2 e A.3. Cabe ressaltar que a propriedade de avanço da corrosão é influenciada por duas características do filme de tinta: a aderência e o efeito inibidor de pigmentos. No nosso caso, segundo informações constantes nos boletins técnicos e confirmadas por cada fabricante, somente a tinta B possui pigmentação anticorrosiva.

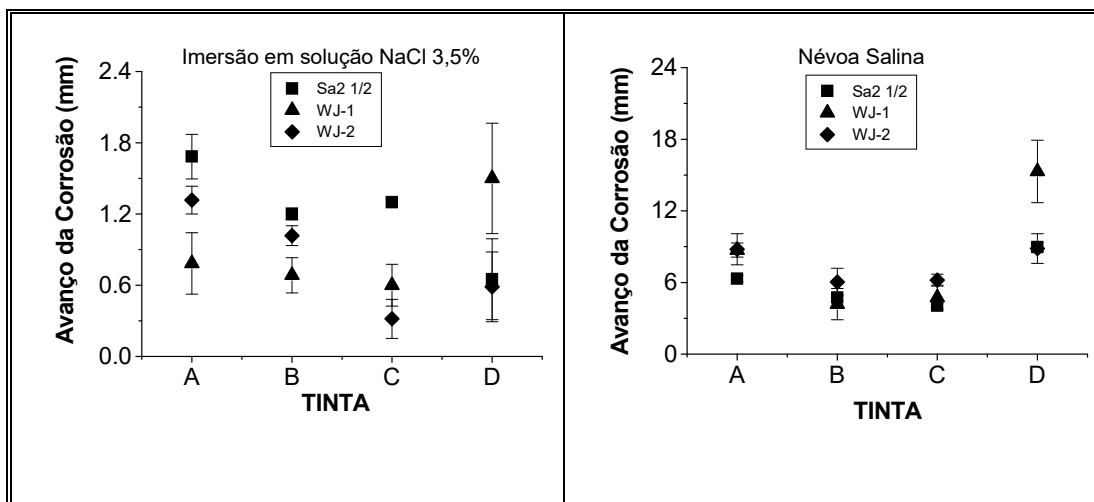


Figura IV.12: Gráficos dos valores médios do avanço da corrosão a partir da incisão em cada tinta, relativos aos tratamento de superfície empregados

Como pode ser visto nas figuras A.1, A.2 e A.3 e nas tabelas A.1, A.2 e A.3, após o ensaio de imersão, as tintas D e A apresentaram os maiores avanços. Na verdade, os avanços de corrosão observados no ensaio de imersão são pouco significativos do ponto de vista prático. Aumentando a agressividade do ensaio as diferenças detectadas entre os tratamentos de superfície desaparecem, conforme veremos a seguir com a névoa salina.

Os resultados obtidos ao longo do ensaio de névoa salina e expostos nas figuras A.4, A.5 e A.6, constantes do anexo, mostram um desempenho semelhante das tintas B e C com os menores graus de avanço da corrosão e a tinta D apresentando o maior grau de avanço, especialmente quando aplicada posteriormente

ao hidrojateamento WJ-2. A tinta A teve um valor de avanço da corrosão intermediário às demais tintas.

IV.4.4 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA

Na figura IV.14 são apresentados os gráficos de permeabilidade ao vapor d'água das tintas estudadas. Os ensaios foram realizados com três filmes de cada tinta, sendo obtida boa reprodutibilidade nos ensaios. Contudo, devido a problemas operacionais ocorridos durante o ensaio, constam nos gráficos resultados de apenas dois desses filmes por tinta.

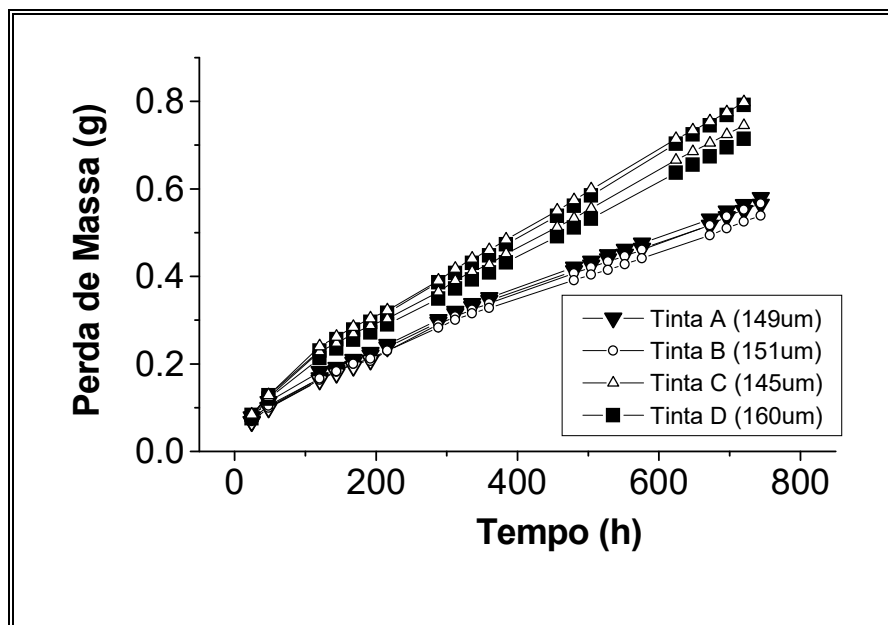


Figura IV.13: Ensaio de permeabilidade ao vapor d'água

Pode-se observar que as tintas A e B apresentam menor permeabilidade comparativamente às demais. Esta característica destaca-se quando verificamos que a espessura de ambos os produtos é ainda menor do que a da tinta D. Então, segundo este ensaio, as tintas A e B exibiriam as melhores propriedades de barreira. Esse resultado não está coerente com as medidas de impedância que apresentaram as tintas B e D como melhores em termos de barreira. Na verdade, as diferenças de permeabilidade ao vapor d'água não são muito grandes (aproximadamente 0,2 gramas após 700 horas) e, nas chapas pintadas, a estrutura das películas de tinta pode estar sendo afetada pela irregularidade da superfície do substrato, pois esta foi pré-envelhecida ao grau D de corrosão.

IV.5 DELAMINAÇÃO CATÓDICA

O comportamento quanto ao empolamento no ensaio de delaminação catódica pode ser acompanhado nas tabelas A.1, A.2 e A.3. As amostras com índices 1, 2 e 3 (por exemplo, A₁, A₂ e A₃) correspondem, neste caso, às chapas pintadas cujos ensaios tiveram a duração de 1 mês, dois meses e três meses, respectivamente. Nestas tabelas, pode-se observar que a tinta D apresentou o melhor desempenho, sem empolamento em todos os padrões de tratamento de superfície. Por outro lado, comparando o desempenho somente das tintas formuladas para aplicação sobre hidrojateamento, a tinta C em média obteve os melhores resultados.

O grau de descolamento das tintas ao longo do ensaio pode ser observado nas Figuras IV.15 e IV.16. Observa-se que as tintas A e C mostraram descolamentos importantes no tratamento WJ-2. Nos outros tratamentos, as diferenças entre as tintas não foram tão significativas. A tinta B demonstrou o melhor desempenho, quando considerado o padrão WJ-2 de tratamento de superfície, durante os três meses de ensaio, apresentando valores de descolamento menores que 2000 mm².

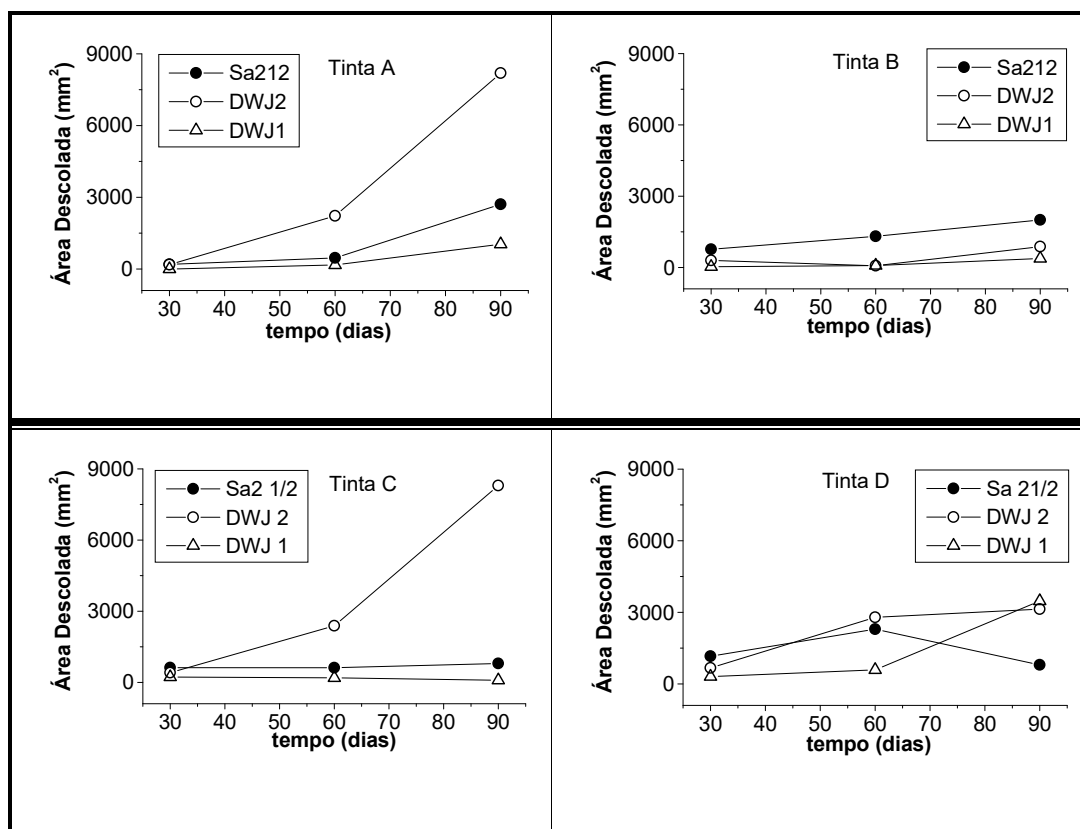


Figura IV.14: Variação do descolamento catódico em função do tempo.

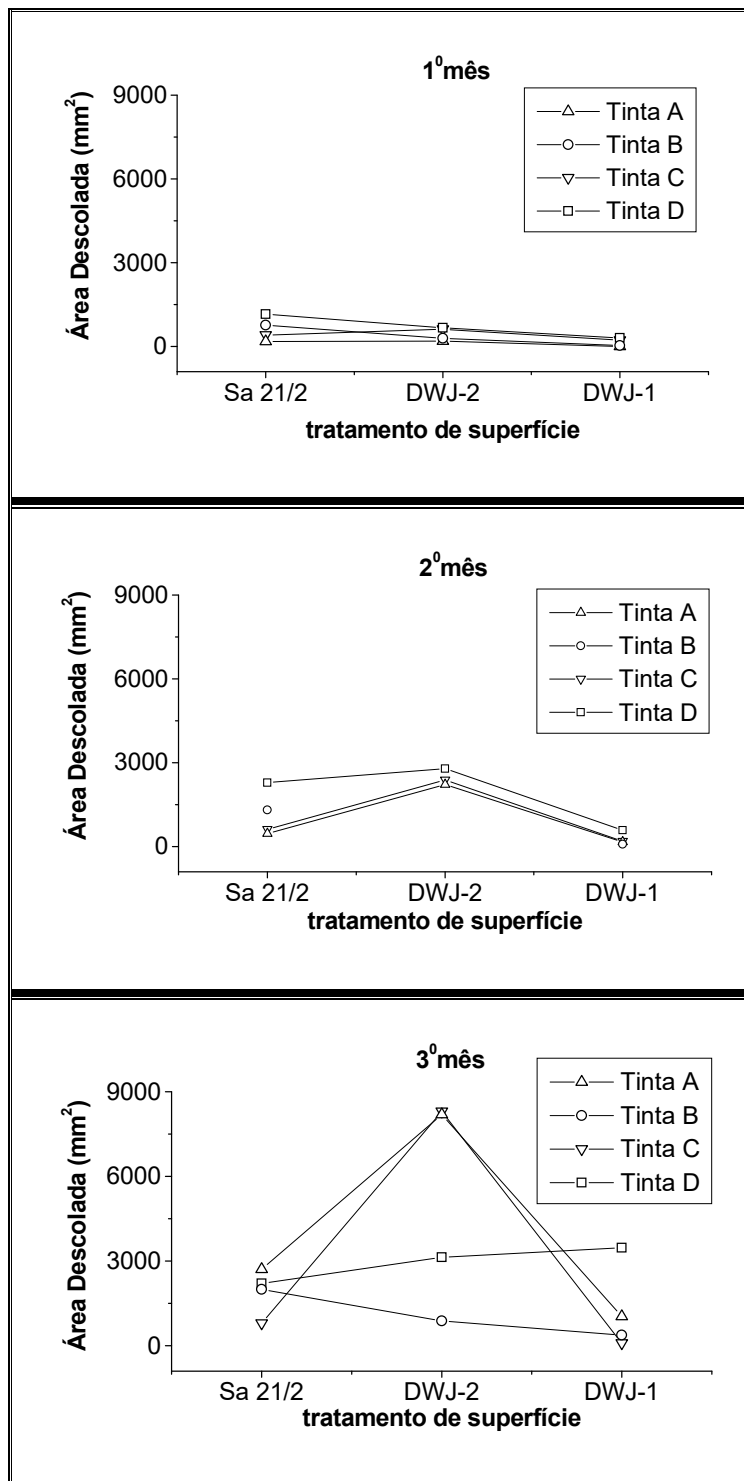


Figura IV.15: Variação do descolamento catódico em função do tratamento de superfície com o tempo

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos ensaios de corrosão não desabonam nenhum dos produtos analisados. Todos podem ser considerados de alto desempenho. As diferenças detectadas são muito específicas e servem como critério de escolha para aplicação do produto em função de suas condições de uso. Especificamente, foram detectadas diferenças nas propriedades de aderência, de barreira, avanço de corrosão em área com dano mecânico e descolamento catódico. Não houve um produto que apresentasse pior desempenho em todos os itens avaliados.

As tintas B e D têm propriedades de aderência inferiores às tintas A e C. Provavelmente, isto se deve à presença de iminas detectadas em A e C. Por outro lado, suas propriedades de barreira são melhores. Portanto, essas tintas poderiam ser usadas numa estrutura não susceptível a danos mecânicos; por exemplo, o interior de um tanque. A tinta B apresentaria alguma vantagem sobre a D para aplicação em áreas oclusas ou submetidas à proteção catódica. Com efeito, o avanço da corrosão e a delaminação catódica foram menos importantes para a tinta B comparativamente à D. Aliás, com proteção catódica a tinta B é a que apresenta melhor desempenho entre todas as tintas. O problema com a tinta B, que precisa ser resolvido pelo fabricante e que limita bastante seu uso, é a presença de exudação, após o período de cura.

As tintas A e C não apresentaram bons resultados de delaminação catódica com o hidrojetamento WJ-2. Nos demais itens de avaliação, seu comportamento foi equivalente à tinta B.

Um outro fator a ser considerado é a dificuldade de aplicação das tintas C e D que exigiram assistência técnica dos fabricantes durante a pintura, inclusive com reprocessamento das mesmas.

É interessante observar que não houve diferença significativa de desempenho de nenhuma das tintas na grande maioria dos ensaios, em função do tratamento superficial. Talvez, isso se deva às condições específicas dos substratos. Se por um lado os substratos com jateamento convencional estavam secos e sem “flash-rusting”, por outro lado, seu teor de cloretos era maior. Ou seja, parece que a contaminação das superfícies com cloreto equiparou o desempenho das tintas com as superfícies molhadas.

Ressalta-se que as conclusões obtidas neste trabalho são específicas para os produtos avaliados.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ELLINGER, M.L., “Anticorrosive and Marine Paints”, *Paint Manufacture*, Jan./ Feb., 1975.
- [2] WALLSTROM, E., HOFFMANN, L., “Environmental Aspects of ISO and CEN Standards”, *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, vol.84, B2, 113-119, April 2001.
- [3] SIS 05 59 00, “Pictorial Surface Preparation Standards for Painting Steel Surfaces”, Swedish Standard, 1967.
- [4] SSPC-SP 12/NACE 5, “Surface Preparation and Cleaning of Steel and Other Hard Materials by High and Ultrahigh-Pressure Water Jetting Prior to Recoating”, SSPC, The Society for Protective Coatings and NACE International, 1996.
- [5] COLAHAN J.J., “Standardization of Wash Water Quality in Specifications for Surface Preparation”, *Materials Performance*, pp 46-49, Feb. 2003.
- [6] QUINTELA, J. P., SILVA, A. A. T. M., LEITE, P. P. B., “Esquemas de Pintura Ecológicos – A Visão da PETROBRAS”. In: *21º Congresso Brasileiro de Corrosão*, 2001.
- [7] SCHMID, R.F., “Ultrahigh-Pressure Water Jetting Comes of Age for Surface Preparation”, *Materials Performance* 37 (5), pp. 39-42, May 1998.
- [8] HOWLETT JR., J.J., DUPUY, R., “Ultra-high pressure water jetting (UHP WJ): A useful tool for deposit removal and surface preparation”. In: *NACE CORROSION/92*, paper no. 253, 1992.
- [9] SMAAL, H.W., “Hidrojato”, *Boletim Técnico* Windex Ltda , março 1997.

- [10] MCGAULLEY, W., SHAW B., "Flash Rusting: Characterization and Effect on Coating Performance", *Journal of Protective Coating & Linings*, pp. 76-86, May 2003.
- [11] LE CALVE, P., MEUNIER, P., LACAM, J.M., "Quantification of the Products of Corrosion after UHP Waterjetting", *Journal of Protective Coating & Linings*, pp. 75-90, Nov. 2002.
- [12] LE CALVE, P., MEUNIER, P., LACAM, J.M., "Evaluation of the Behavior of Reference Paint Systems after UHP Waterjetting", *Journal of Protective Coating & Linings*, pp. 48-54, Jan. 2003.
- [13] FAZENDA, J.M.R., *Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia*, vol. 1, 1ª edição, Texto Novo Editora, pp. 28-323, 1993.
- [14] Air Products Information Sheets; 2001.
- [15] Shell Chemical Data Sheets.
- [16] POISON A., *Salinity and Density of Sea Water: Tables for High Salinities*, In UNESCO Technical Papers in Marine Science, v.62, pp 42-50, 1991.
- [17] GRASSHOFF, K., *Methods of Sea Water Analysis*, 2ª. edição, 1983.
- [18] SSPC-VIS 4/NACE VIS 7, "Guide and Reference Photographs for Steel Surfaces Prepared by WATERJETTING", SSPC, The Society for Protective Coatings and NACE International, 2001.
- [19] LEIDHEISER JR., H., "Electrical and Electrochemical Measurements as Predictors of Corrosion at the Metal-Organic Coating Interface", *Progress in Organic Coatings*, vol. 7, pp 79-104, 1979.

ANEXO

FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS , APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO

IMERSÃO E ADERÊNCIA

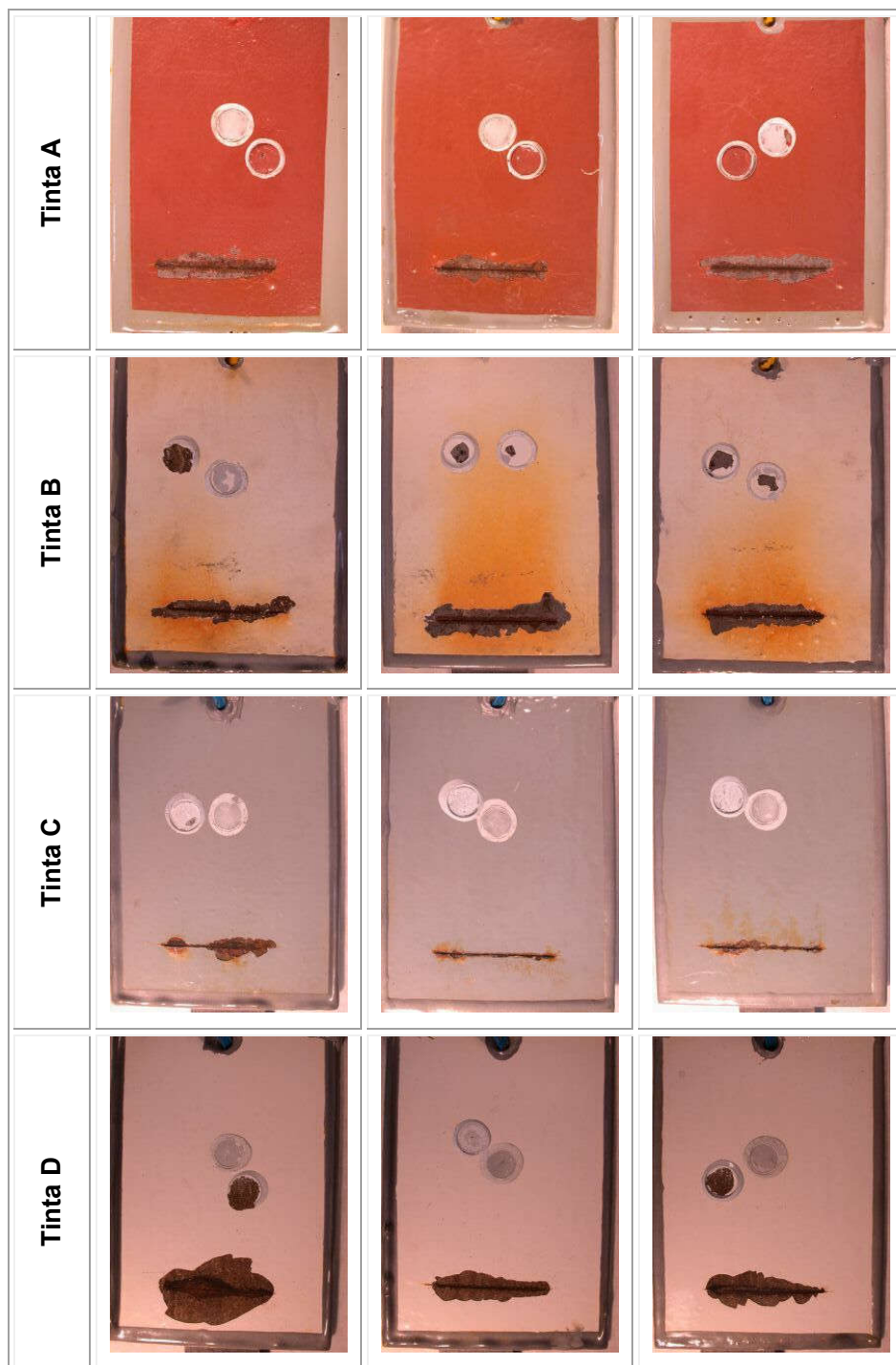


Figura A.1: fotos das amostras após ensaios de imersão em NaCl 3,5% e aderência, com substrato submetido a hidrojateamento ao padrão Sa2 ½.

IMERSÃO E ADERÊNCIA

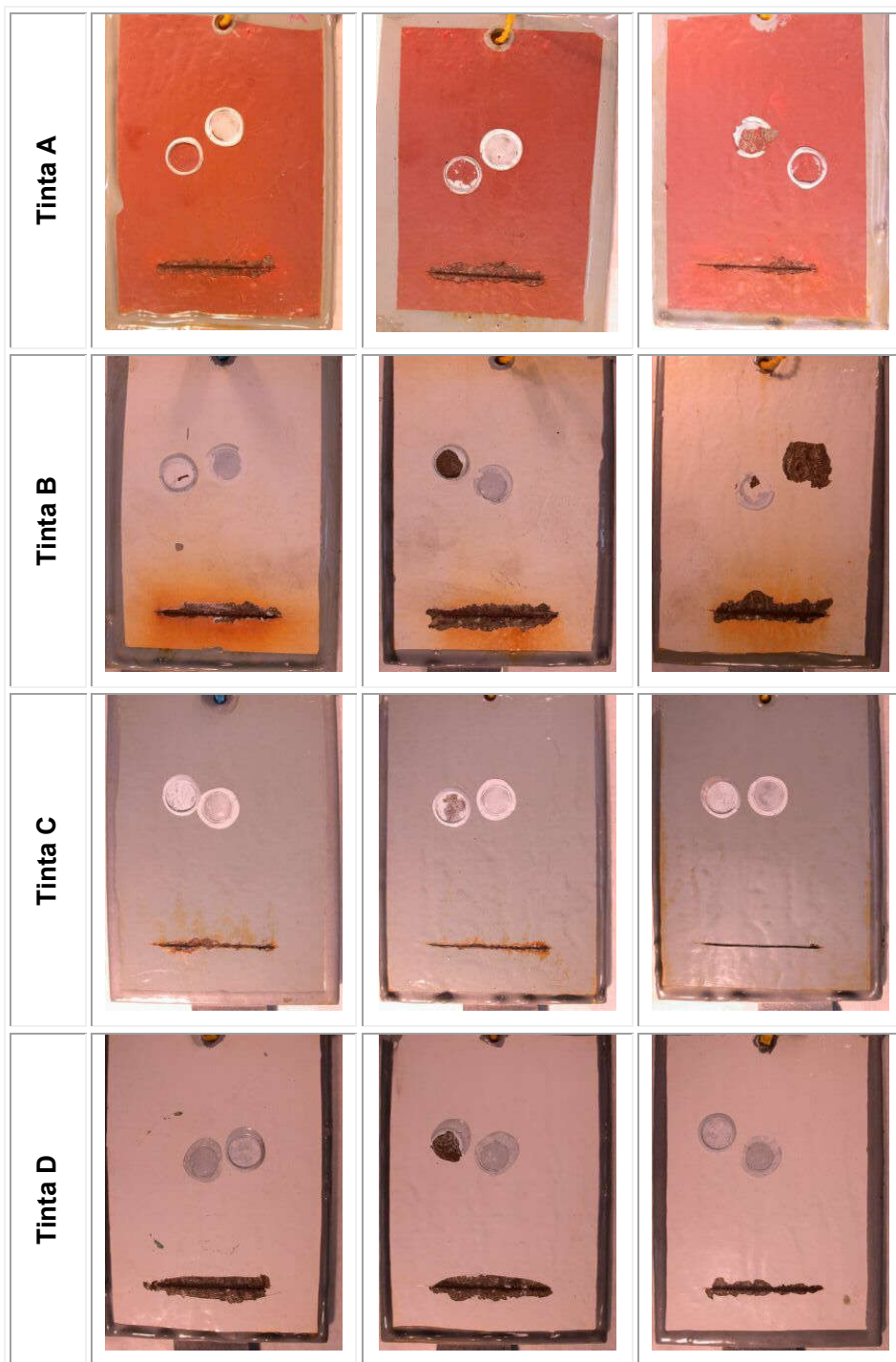


Figura A.2: fotos das amostras após ensaios de imersão em NaCl 3,5% e aderência, com substratos hidrojetados ao padrão WJ-2.

IMERSÃO E ADERÊNCIA

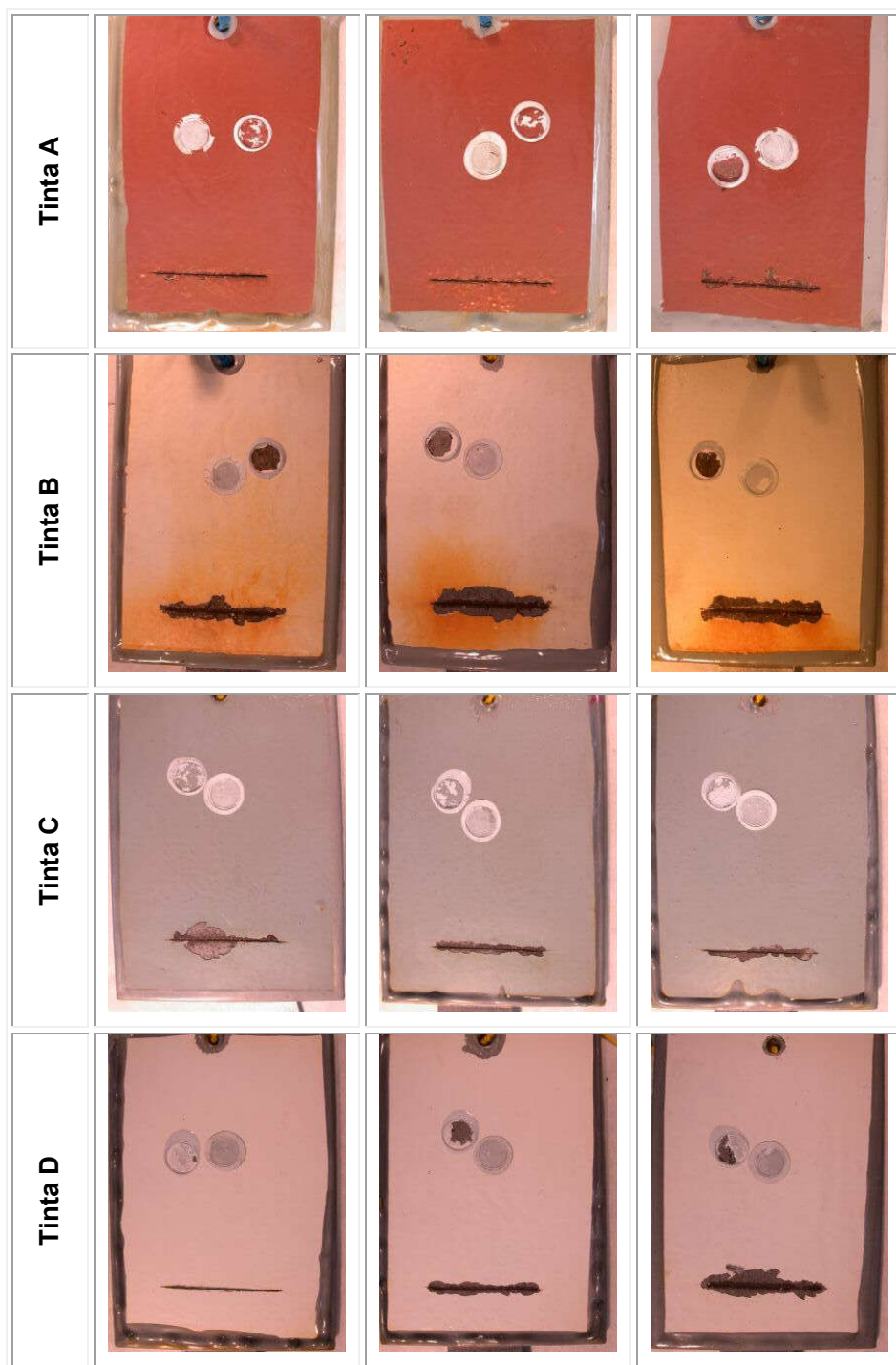


Figura A.3: fotos das amostras após ensaios de imersão em NaCl 3,5% e aderência, com substratos hidrojetados ao padrão WJ-1.

NÉVOA SALINA E ADERÊNCIA

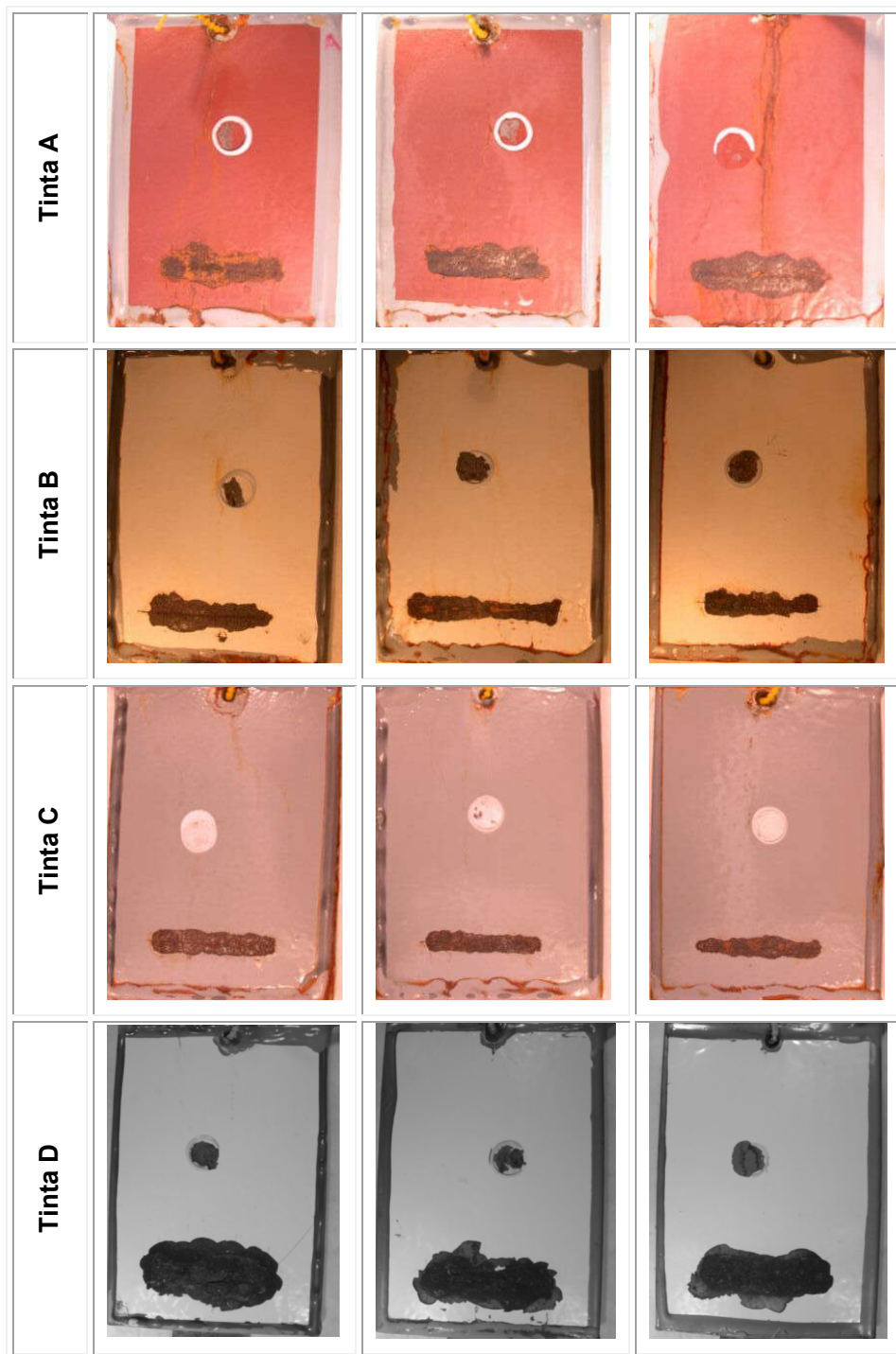


Figura A.4: fotos das amostras após ensaios de névoa salina e aderência, com substratos hidrojetados ao padrão Sa2 ½.

NÉVOA SALINA E ADERÊNCIA

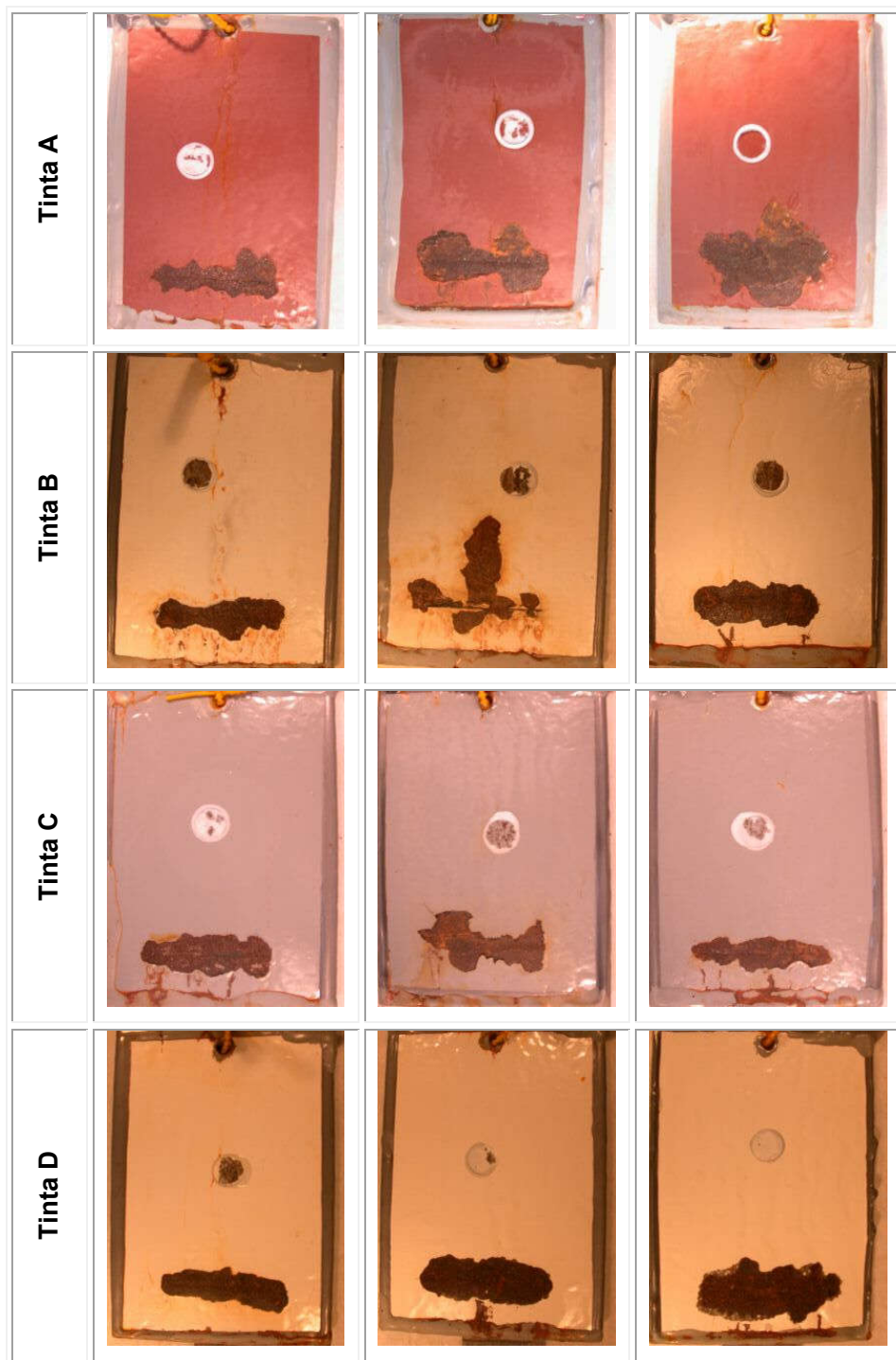


Figura A.5: fotos das amostras após ensaios de névoa salina e aderência, com substratos hidrojetados ao padrão WJ-2.

NÉVOA SALINA E ADERÊNCIA

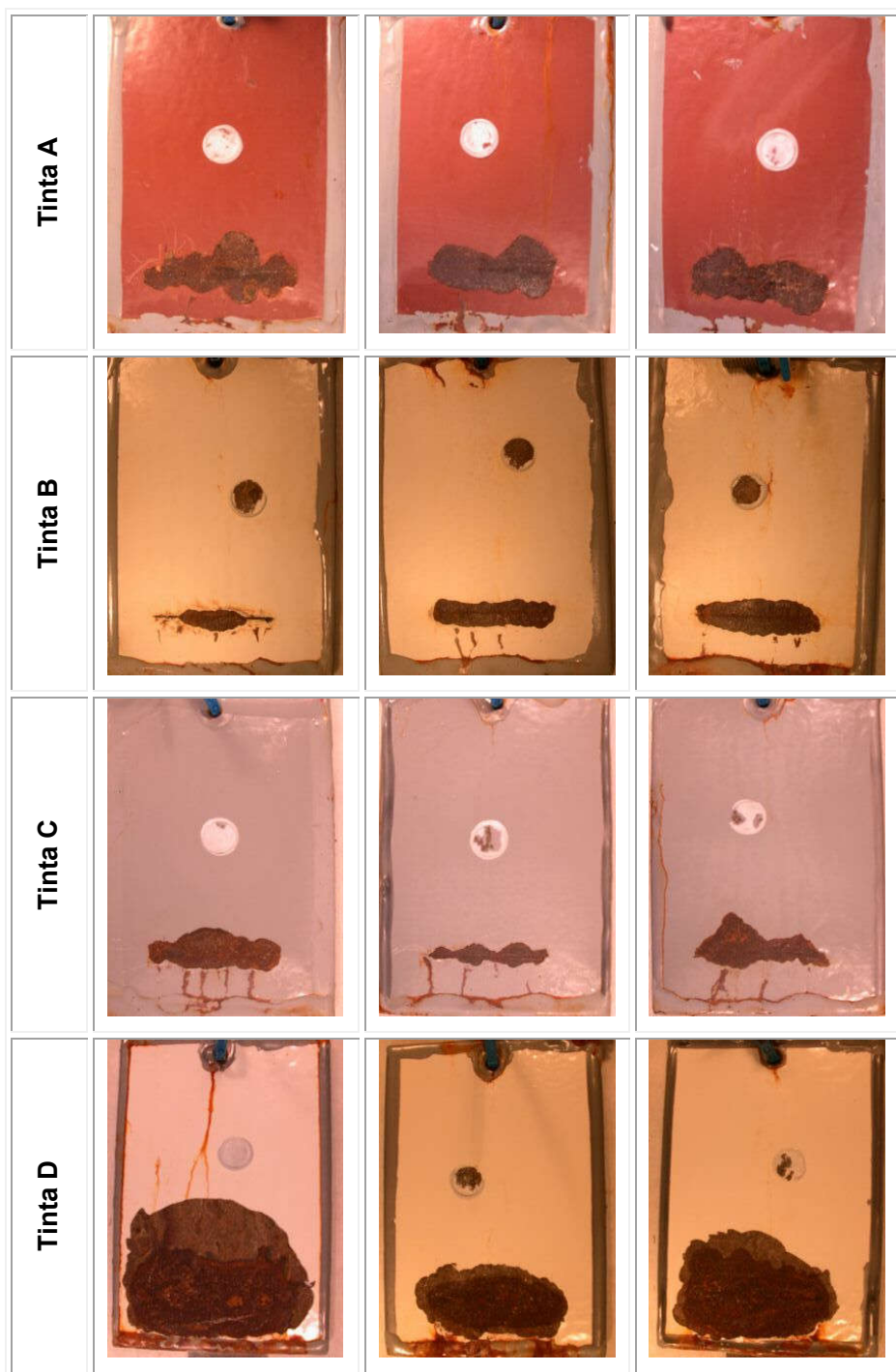


Figura A.6: fotos das amostras após ensaios de névoa salina e aderência, com substratos hidrojetados ao padrão WJ-1.

DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA – Tinta A

Imersão em NaCl 3,5%

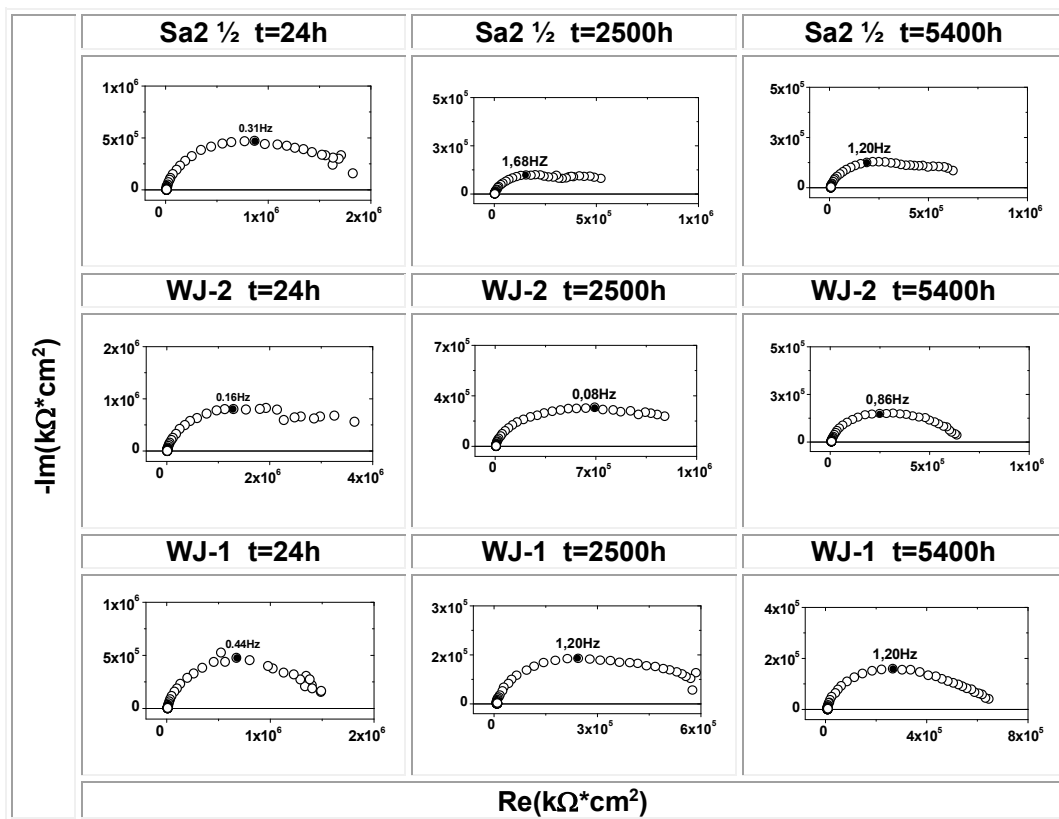


Figura A.7: diagramas de impedância eletroquímica da tinta A, ao longo do ensaio de imersão em NaCl 3,5%, para diferentes tratamentos de superfície.

DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA – Tinta B

Imersão em NaCl 3,5%

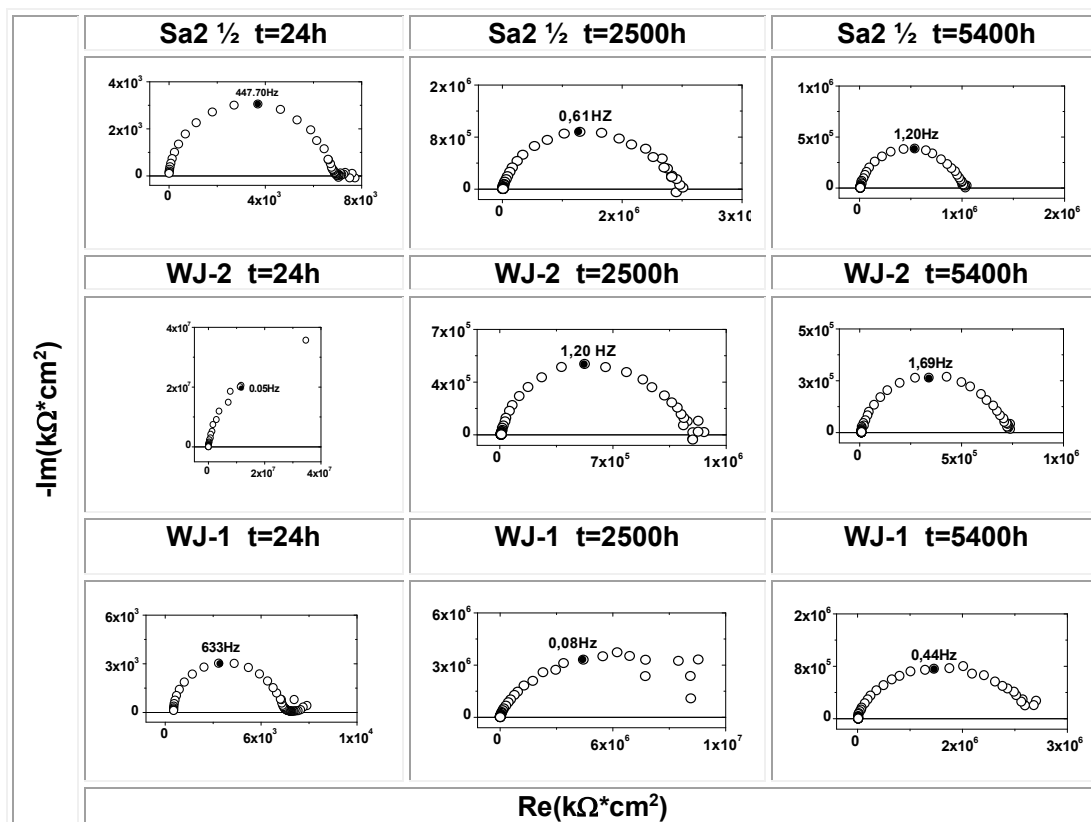


Figura A.8: diagramas de impedância eletroquímica da tinta B, ao longo do ensaio de imersão em NaCl 3,5%, para diferentes tratamentos de superfície.

DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA – Tinta C

Imersão em NaCl 3,5%

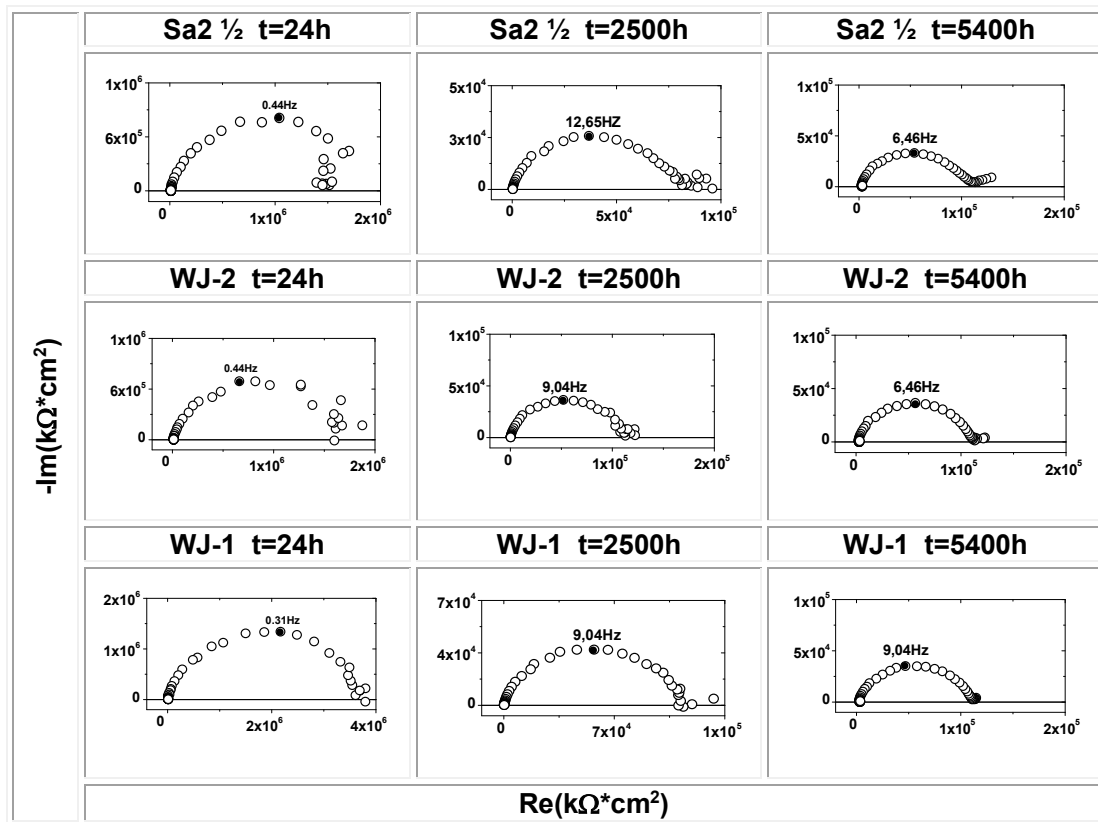


Figura A.9: diagramas de impedância eletroquímica da tinta C, ao longo do ensaio de imersão em NaCl 3,5%, para diferentes tratamentos de superfície.

DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA – Tinta D

Imersão em NaCl 3,5%

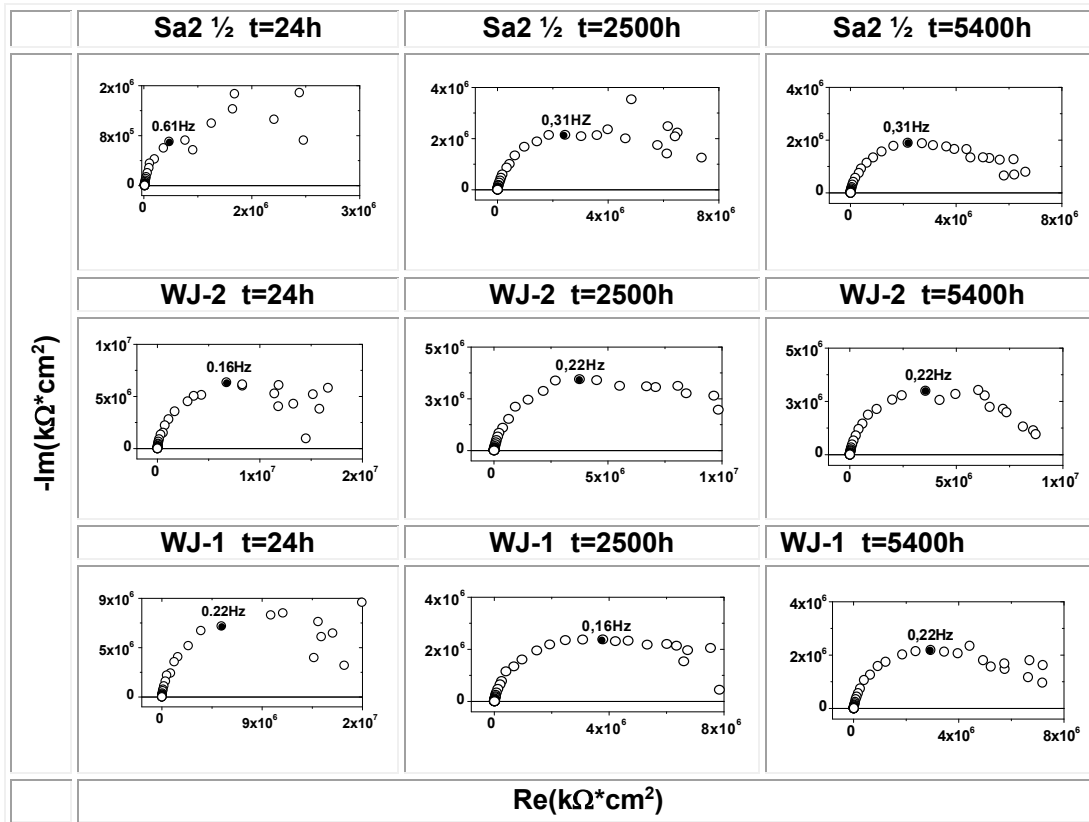


Figura A.10: diagramas de impedância eletroquímica da tinta D, ao longo do ensaio de imersão em NaCl 3,5%, para diferentes tratamentos de superfície.

DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA – Tinta A

Névoa Salina

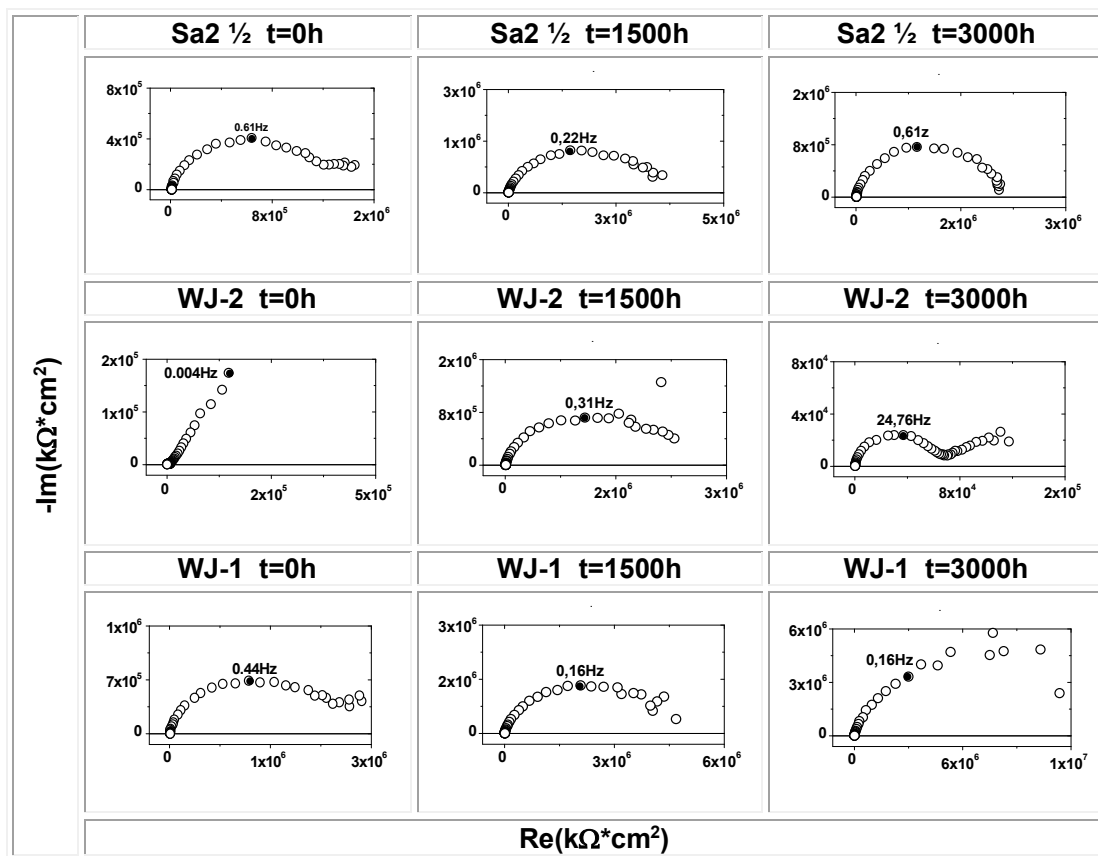


Figura A.11: diagramas de impedância eletroquímica da tinta A, ao longo do ensaio de névoa salina, para diferentes tratamentos de superfície.

DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA – Tinta B

Névoa Salina

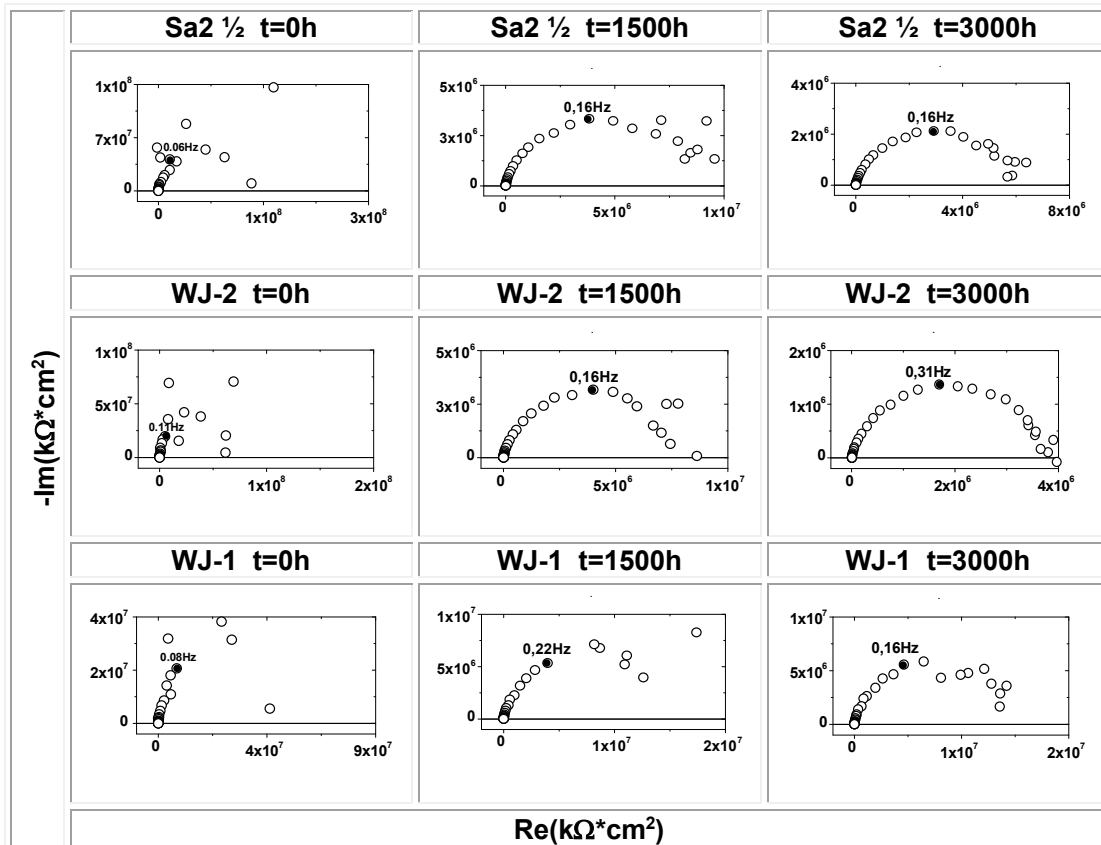


Figura A.12: diagramas de impedância eletroquímica da tinta B, ao longo do ensaio de névoa salina, para diferentes tratamentos de superfície.

DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA – Tinta C

Névoa Salina

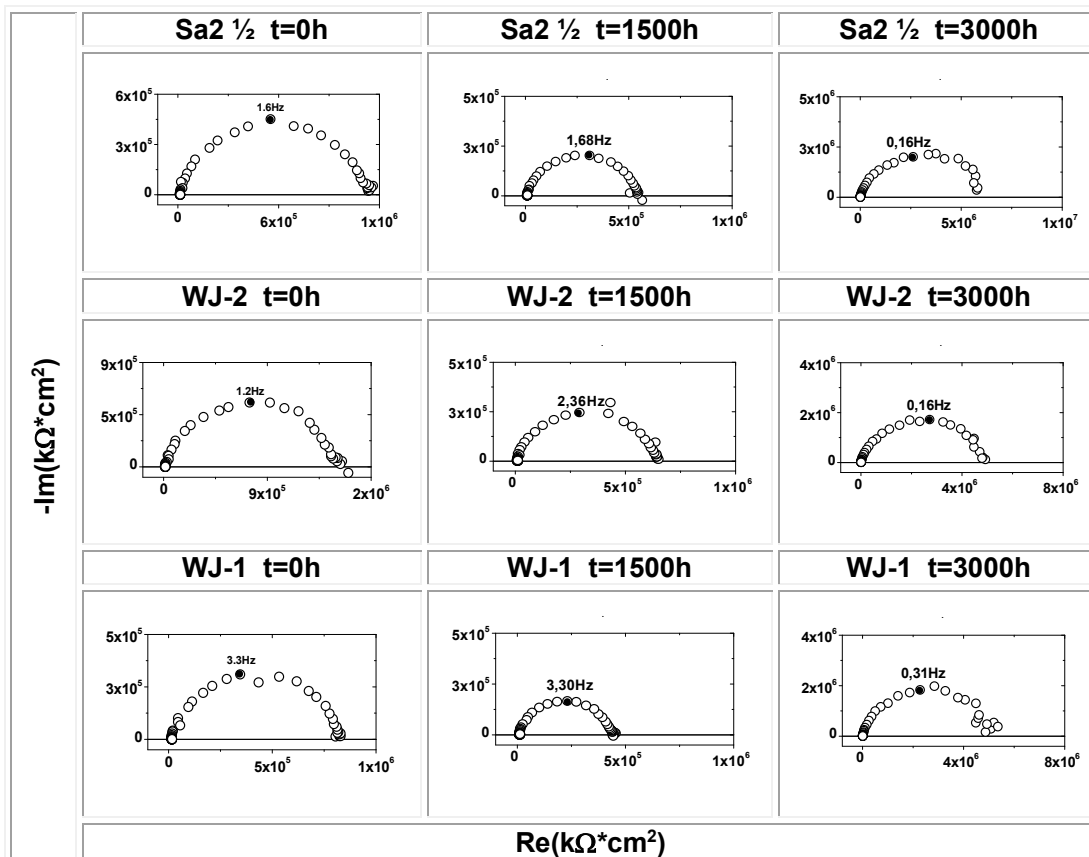


Figura A.13: diagramas de impedância eletroquímica da tinta C, ao longo do ensaio de névoa salina, para diferentes tratamentos de superfície.

DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA – Tinta D

Névoa Salina

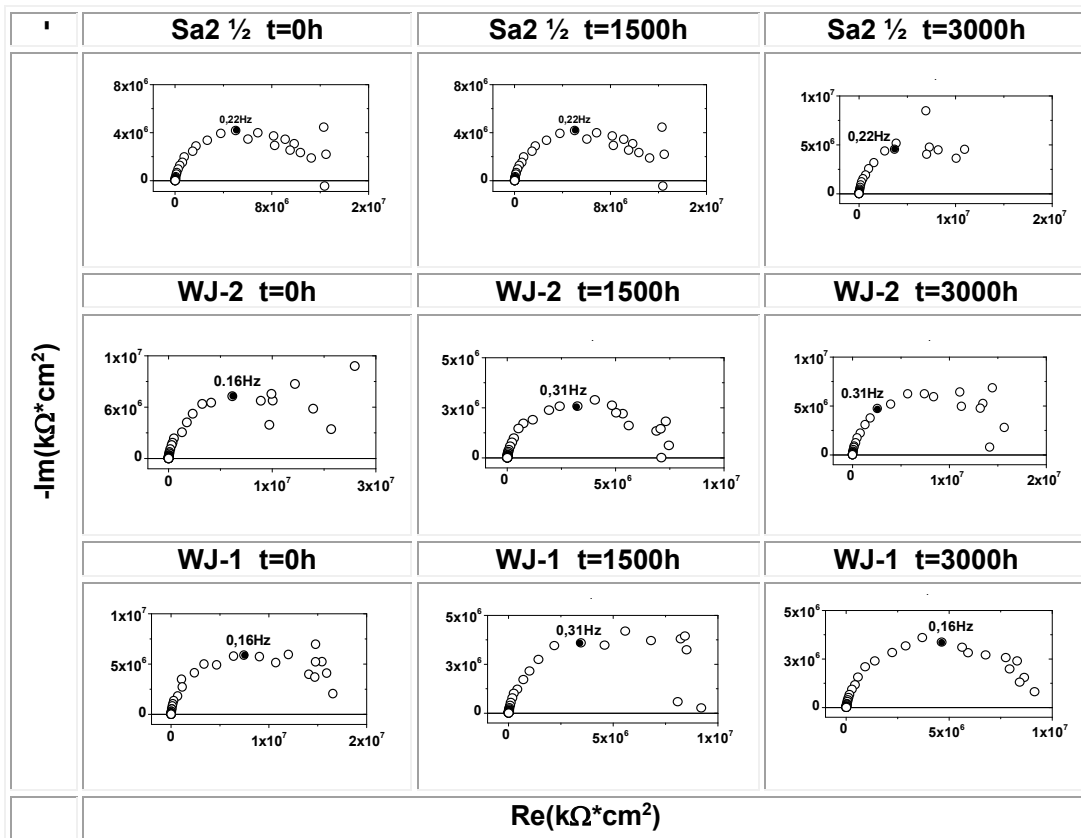


Figura A.14: diagramas de impedância eletroquímica da tinta D, ao longo do ensaio de névoa salina, para diferentes tratamentos de superfície.

TABELA DE DESEMPENHO DAS TINTAS

Tabela A.1: Tratamento de Superfície padrão Sa 2 1/2

	A			B			C			D		
	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	D ₂	D ₃
Aderência / Pressão inicial (kPa)	80% c 12795	95% c 13470	*	90 % a 5836	100 % a 8397	*	10% c 16896	15% c 16530	*	** 14701	** 17374	*
Névoa Salina												
Aderência/ Pressão (kPa)	60% a 13575	50% a 13463	90% c 17037	50% a 10789	100% a 8706	100% a 7834	10% c 17093	** 17121	** 17065	** 14870	80% a 13040	40% a 14898
Empolamento na chapa	0	0	0	3(S2)	2(S2)	2(S3)	0	0	0	0	0	0
Avanço da corrosão(mm)	6,20	5,90	6,85	5,25	4,35	4,60	3,90	3,75	4,50	8,65	8,55	9,70
Avaliação da corrosão	Ri2	-----	-----	Ri0	-----	-----	Ri4	-----	-----	Ri0	-----	-----
Imersão NaCl												
Aderência/ Pressão (kPa)	5% a 13378	3% a 15010	** 12449	60% a 9494	40% a 9354	80%a 3556	** 14222	** 13857	** 14560	** 14166	70% a 4963	40% a 14025
Empolamento na chapa	0	0	0	2(S4)	2(S4)	3(S4)	0	0	0	0	0	0
Avanço da corrosão(mm)	2,00	1,70	1,35	1,25	1,25	1,10	1,30	1,25	1,35	1,15	0,80	0,00
Avaliação da corrosão	Ri2	-----	-----	Ri4	-----	-----	Ri3	-----	-----	Ri1	-----	-----
Câmara de Umidade												
Aderência/ Pressão (kPa)	70%a 4457	100%a 5892	100%a 3246	80%a 3838	70%a 2937	30%a 6596	** 6933	** 12280	** 12224	100%a 4766	100%a 3640	100%a 5273
Empolamento na chapa	3(S4)	3(S4)	3(S4)	3(S4)	5(S3)	5(S3)	3(S2)	3(S2)	3(S2)	0	0	0
Delaminação Catódica												
Empolamento na chapa	0	2(S4)	3(S5)	0	2(S4)	2(S5)	0	0	2(S4)	0	0	0
Descolamento catódico (mm ²) ***	181	463	2708	763	1310	2000	410	616	797	1161	2293	2207

• * o ensaio inicial de "Pull-Off" test foi realizado em duplicata. ** não houve falha por adesão (a) da tinta ao substrato nem por coesão (c) do filme.

*** no ensaio de delaminação catódica, os valores de A₁, A₂ e A₃ correspondem a ensaios realizados com duração de 1, 2 e 3 meses, respectivamente.

Tabela A.2: Tratamento de Superfície padrão WJ 2

	A			B			C			D		
	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	D ₂	D ₃
Aderência / Pressão inicial (kPa)	** 13941	** 11971	*	60% a 6624	90% a 5864	*	50% c 16952	5% c 11577	*	** 14926	** 14420	*
Névoa Salina												
Aderência/ Pressão (kPa)	10% c 16671	100% c 16615	90% c 18134	100% a 7468	90% a 9945	100% a 5048	60% c 17234	30% c 17937	100% c 15179	5% c 17740	80% a 6174	25% a 17684
Empolamento na chapa	0	0	2(S5)	2(S2)	2(S5)	2(S2)	0	0	2(S5)	0	0	0
Avanço da corrosão(mm)	8,85	6,50	11,00	5,50	4,35	8,25	5,25	6,90	6,45	11,05	6,75	8,75
Avaliação da corrosão	Ri0	-----	-----	Ri0	-----	-----	Ri0	-----	-----	Ri0	-----	-----
Imersão NaCl												
Aderência/ Pressão (kPa)	** 12928	** 4992	** 4175	95% a 3810	100% a 1417	90% a 4598	** 9129	90% a 10845	60% c 14842	** 15123	100% a 2121	** 14138
Empolamento na chapa	0	0	0	2(S4)	0	3(S4)	0	2(S4)	0	0	0	0
Avanço da corrosão(mm)	1,50	1,10	1,35	1,10	1,10	0,85	0,55	0,00	0,40	0,85	0,90	1,05
Avaliação da corrosão	Ri0	-----	-----	-----	Ri3	-----	Ri0	-----	-----	Ri0	-----	-----
Câmara de Umidade												
Aderência/ Pressão (kPa)	10%a 7777	80%a 6483	5%a 10113	70%a 3640	70%a 4991	80%a 3922	70%a 8594	20%a 11408	10%a 9129	100% 2487a	100%a 4738	100% 3303a
Empolamento na chapa	3(S3)	3(S3)	3(S2)	4(S4)	4(S4)	5(S4)	3(S4)	3(S4)	2(S3)	0	0	0
Delaminação Catódica												
Empolamento na chapa	0	3(S5)	3(S5)	0	2(S5)F	3(S4)	0	0	4(S5)	0	0	0
Descolamento catódico (mm ²) ****	194	2221	8195	296	***	877	620	2385	8298	668	2791	3134

* o ensaio inicial de "Pull-Off" test foi realizado em duplicata.

** não houve falha por adesão da tinta no substrato nem por coesão do filme.

*** não houve medida, pois apresentou problemas. **** no ensaio de delaminação catódica, os valores de A₁, A₂ e A₃ correspondem a ensaios realizados com duração de 1, 2 e 3 meses, respectivamente.

Tabela A.3: Tratamento de Superfície padrão WJ 1

	A			B			C			D		
	A₁	A₂	A₃	B₁	B₂	B₃	C₁	C₂	C₃	D₁	D₂	D₃
Aderência / Pressão inicial (kPa)	50% a 19260	***	*	100% a 4260	90% a 7721	*	40% c 17571	** 14504	*	30% c 16699	50% c 17796	*
Névoa Salina												
Aderência/ Pressão (kPa)	95% c 16755	95% c 17318	95% c 18050	95% a 10930	95% a 9607	95% a 7806	5% c 16558	40% c 17206	80% c 10958	100% a 13688	95% a 11549	100% a 7890
Empolamento na chapa	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Avanço da corrosão(mm)	9,90	8,15	8,10	1,65	4,90	6,00	6,45	4,90	2,85	18,45	10,10	17,35
Avaliação da corrosão	-----	-----	Ri0	Ri0	-----	-----	-----	Ri0	-----	-----	Ri0	-----
Imersão NaCl												
Aderência/ Pressão (kPa)	** 14729	** 14279	60% a 12084	5% a 12112	80% a 6990	80% a 3416	** 13800	** 15742	** 13885	100% a 6342	** 14363	100% a 11915
Empolamento na chapa	0	0	0	0	0	0	2(S5)	0	0	0	0	0
Avanço da corrosão(mm)	0,55	0,50	1,30	0,75	0,40	0,90	0,45	0,40	0,95	1,60	0,65	2,25
Avaliação da corrosão	Ri0	-----	-----	Ri2	-----	-----	Ri0	-----	-----	Ri0	-----	-----
Câmara de Umidade												
Aderência/ Pressão (kPa)	50%c 13181	10%c 12224	25%c 6568	40%a 2065	70%a 6849	90%a 3162	- 10226	10%a 13350	- 16277	100%a 6286	100%a 3105	100%a 5132
Empolamento na chapa	2(S2)	2(S2)	2(S2)	5(S3)	3(S3)	4(S4)	2(S4)	2(S4)	3(S3)	0	0	0
Delaminação Catódica												
Empolamento na chapa	2(S5)	2(S4)	3(S5)	2(S5)	2(S4)	4(S5)	0	0	2(S5)	0	0	2(S5)
Descolamento catódico (mm²) ****	0	168	1037	32	83	379	227	191	***	307	589	3475

* o ensaio inicial de "Pull-Off" test foi realizado em duplicata. ** não houve falha por adesão da tinta no substrato nem por coesão do filme.

*** não houve medida, pois apresentou problemas. **** no ensaio de delaminação catódica, os valores de A₁, A₂ e A₃ correspondem a ensaios realizados com duração de 1, 2 e 3 meses, respectivamente.