

# INFLUÊNCIA DO PVC NA DELAMINAÇÃO DE TINTAS

Luis Felipe Lessa Oliveira

DISSERTAÇÃO 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:

---

Prof<sup>a</sup>. Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos, D.Sc.

---

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc

---

Prof<sup>a</sup>. Ana Maria Rocco, D.Sc.

---

Dr. Alberto Pires Ordine, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2007

OLIVEIRA, LUIS FELIPE LESSA

Influência do PVC na delaminação de tintas

[Rio de Janeiro] 2007

XI 68 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc.

Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Tintas
2. Delaminação
3. PVC
4. Impedância

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

À Deus por  
todos os momentos  
da minha vida  
Aos meus Pais (Felipe e Vera)

## AGRADECIMENTOS

- ✓ À minha orientadora Isabel Cristina Pereira Margarit, e o meu co-orientador Oscar Rosa Mattos pela grandiosa ajuda na realização desse trabalho.
- ✓ Ao Engenheiro Fernando de Loureiro Fragata, ao técnico Marcus Sá e a toda equipe do laboratório de corrosão do Cepel.
- ✓ A Rafael Oliveira da Mota, Flavio Vieira Souza Vasques, Michele Cardinale e Susana Modiano pela amizade e ajuda na realização dos ensaios de laboratório.
- ✓ A todos do laboratório de Corrosão (sala F-213) PEMM/COPPE – UFRJ - Susana, Ana Isabel, Cosmelina, Walter, Cristian, Samanta, Cinthia, Rafael Gama, Ionara, Kioshy, Jéferson e Javier - pelo apoio e pelos momentos de descontração durante a realização desse trabalho.
- ✓ A Ediléa e o Hélio pela grandiosa ajuda na preparação de ensaios de laboratório.
- ✓ À AKZO NOBEL International Paint pelo fornecimento de materiais necessários à realização desse trabalho.
- ✓ A CAPES pela bolsa de mestrado que muito me ajudou durante o período do mestrado.
- ✓ A toda minha família que me deu forças nos momentos mais difíceis da minha vida.
- ✓ A todos os amigos que não foram aqui mencionados, mas que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desse trabalho.

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

## INFLUÊNCIA DO PVC NA DELAMINAÇÃO DE TINTAS

LUIS FELIPE LESSA OLIVEIRA

Abril/2007

Orientadores: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O efeito da razão PVC/CPVC de tinta epóxi sobre a delaminação com e sem corrente catódica foi investigado. Adicionalmente verificou-se a influência de pigmentação com Al e flocos de vidro. As técnicas utilizadas foram: impedância eletroquímica, medidas de potencial de circuito aberto, permeabilidade ao vapor d'água e à hidroxila. Tintas epóxi-poliamida foram especialmente formuladas com razões PVC/CPVC de 0,83, 0,7, 0,5 e 0,3. Amostras de aço pintado foram submetidas a ensaio de imersão, ensaio cíclico em laboratório, ensaio acelerado em campo e ensaio de delaminação catódica. Existe tendência à diminuição da delaminação com o aumento da razão PVC/CPVC. A delaminação também diminui com a adição de Al e flocos de vidro. Ensaio de permeabilidade ao vapor d'água sugerem que o Al melhora as propriedades de barreira da tinta. Medidas de potencial em amostras riscadas sugerem uma proteção catódica muito sutil ao substrato. Medidas de permeabilidade à hidroxila sugerem que o Al reage com a hidroxila, diminuindo a alcalinidade na interface metal-revestimento. Ensaio de delaminação catódica com amostras onde as tintas com Al, flocos de vidro e sem pigmentação especial eram intercaladas entre demãos, mostraram que a ação do Al e dos flocos é favorecida pelo contato direto entre a tinta e o substrato metálico.

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

## THE EFFECT OF PVC ON PAINT DELAMINATION

LUIS FELIPE LESSA OLIVEIRA

April /2007

Advisors: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Oscar Rosa Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The effect of the PVC/CPVC ratio of epoxy paintings on delamination with and without cathodic current was investigated. Additionally, it was verified the influence of Al and glass flakes pigments. The techniques employed were: electrochemical impedance, open circuit potential measurements, water vapour and OH<sup>-</sup> permeability. Poliamide epoxy paintings were specially formulated with 0.83, 0.7, 0.5 and 0.3 PVC/CPVC ratios. Samples of painted steel were submitted to immersion test, laboratory cyclic test, accelerated field exposition and cathodic delamination test. Delamination tends to diminish increasing the PVC/CPVC ratio. The delamination also tends to diminish with the addition of Al and glass flakes. Water vapour permeability measurements suggest that Al improves the barrier properties of the paintings. Open circuit potential measurements of scratched samples suggest a sensible cathodic protection of the steel. Permeability measurements to the hydroxyl ion suggest that Al reacts with OH<sup>-</sup>, decreasing the pH at the metal painting interface. Cathodic delamination tests with samples where the paints with Al, glass flakes and without special pigmentation were alternated among layers, show that the action of Al and glass flakes is favoured by the direct contact between the painting and the metal base.

## Índice do Texto

I – INTRODUÇÃO.....	1
II - REVISÃO DA LITERATURA .....	3
II – 1 Tintas .....	3
II – 2 Ensaio eletroquímicos na avaliação de revestimentos .....	4
II – 3 Delaminação de revestimentos.....	5
II – 4 Associação de revestimentos e proteção catódica.....	7
II – 5 PVC e CPVC das tintas [11-13]. .....	11
II – 6 Influência do PVC nas características das tintas.....	13
II – 7 Efeito do alumínio e dos flocos de vidro na delaminação catódica [20-22]. .....	20
III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
III – 1 MATERIAIS.....	24
III – 2 Preparação dos corpos de prova.....	26
III – 3 Ensaio .....	26
III – 3.1 – Medidas de potenciais de circuito aberto.....	27
III – 3.2 – Permeabilidade ao vapor d'água. ....	27
III – 3.3 – Descolamento catódico.....	27
III – 3.4 –Ensaio de imersão. ....	28
III - 3.5 – Ensaio cíclico.....	28
III - 3.6 – Ensaio de corrosão atmosférica acelerado. ....	28
III -3.7 – Avaliação de desempenho. ....	29
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
IV – 1 EFEITO DO PVC NA DELAMINAÇÃO.....	30
IV – 1.1 – Delaminação nos ensaios de corrosão. ....	30
IV – 1.2 – Descolamento catódico. ....	32
IV – 1.3 – Permeabilidade ao vapor d'água.....	33

IV – 1.4 – Impedância .....	34
IV – 1.5 – Ensaio de aderência.....	38
IV – 2 EFEITO DO ALUMÍNIO NA DELAMINAÇÃO.....	41
IV – 2.1 – Delaminação nos ensaios de corrosão. ....	41
IV – 2.2 – Descolamento catódico. ....	43
IV – 2.3 – Impedância .....	46
IV – 2.4 – Ensaio de permeabilidade .....	50
IV – 2.5 – Medidas de potencial de circuito aberto .....	52
IV – 2.6 – Diminuição da alcalinidade.....	53
IV – 3 EFEITO DOS FLOCOS DE VIDRO NA DELAMINAÇÃO. ....	57
IV – 3.1 – Delaminação nos ensaios de corrosão. ....	57
IV – 3.2 – Descolamento catódico. ....	61
V – CONCLUSÃO.....	65
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

## Lista de Figuras

Figura 1: Constituintes básicos das tintas [1] .....	3
Figura 2: Esquema representativo da dependência entre a linearidade do método da impedância e a amplitude do sinal [2]. .....	4
Figura 3: Difusão iônica como função do tamanho do ânion: (a) Solução de KCl, difusão de ambos os íons (b) Solução de KBr, somente $K^+$ difunde [5].....	6
Figura 4: A taxa de delaminação como função da concentração de NaCl [6].....	7
Figura 5: Medidas iniciais de Impedância para cada esquema [9].....	9
Figura 6: Esquemas B-E após 20 semanas sob -5,0V [9].....	9
Figura 7: Impedância das tintas B-E que apresentaram defeito após 20 semanas sob polarização de -5,0V [9].....	10
Figura 8: Variação do custo da tinta em função de $\Lambda$ [14].....	14
Figura 9: Gráfica tensão x deformação para tintas epóxi-poliamida formuladas com diferentes valores de $\Lambda$ [14].....	14
Figuras 10: Variação da absorção de água em função do PVC [16].....	15
Figura 11: Influência do PVC no coeficiente de difusão da água [17]. .....	16
Figura 12: Influência do PVC nas propriedades das tintas [12].....	17
Figura 13: Resultados obtidos em ensaio de névoa salina após 213 h de exposição de corpos de prova revestidos com diferentes valores de $\Lambda$ : 0,73 (a), 0,98 (b) e 1,24 (c) [15]. .....	18
Figura 14: Resultado do descolamento catódico para tintas com diferentes valores de $\Lambda$ [15].....	19
Figura 15: Descolamento catódico em tintas pigmentadas com flocos de vidro e alumínio em diferentes teores [21]. .....	21
Figura 16: Aplicação de tintas epóxi em duas demãos com diferentes combinações [21].21	
Figura 17: Descolamento catódico em diferentes esquemas de pintura [21]. .....	22
Figura 18: Avanço da corrosão a partir da incisão nos ensaios de corrosão em tintas com diferentes $\Lambda$ .....	31

Figura 19: Ensaio de descolamento catódico em tintas com diferentes PVC. ....	32
Figura 20: Ensaio de permeabilidade para filmes livres das tintas com diferentes PVC. Amostras em triplicata. ....	33
Figura 21: Impedância inicial dos corpos de prova com $\Lambda$ 0.83, 0.7, 0.5 e 0.3. ....	35
Figura 22: Impedância dos corpos de prova ao final do ensaio de imersão total.....	36
Figura 24: Ensaio de aderência para corpos de prova expostos aos ensaios de corrosão. ....	39
Figura 25: Avanço da corrosão em torno da incisão em tintas com e sem alumínio nos ensaios de corrosão. ....	42
Figura 26: Corpos de prova após da remoção do filme delaminado no ensaio de imersão em NaCl 3,5%.....	43
Figura 27: Descolamento catódico em tintas de mesmo PVC com e sem alumínio. ....	44
Figura 28: Aspecto visual dos corpos de prova após o ensaio de descolamento catódico. ....	45
Figura 29: Valores de resistência e capacitância para corpos de prova expostos ao ensaio de imersão.....	47
Figura 30: Valores de resistência e capacitância para corpos de prova expostos ao ensaio cíclico.....	48
Figura 31: Valores de resistência e capacitância para corpos de prova expostos ao ensaio de corrosão atmosférica. ....	49
Figura 32: Permeabilidade de tintas com o mesmo PVC com e sem alumínio.....	51
Figura 33: Medidas de potencial de circuito aberto em tintas de mesmo PVC com e sem alumínio. ....	52
Figura 34: Medidas de potencial de circuito aberto em tintas com flocos de vidro. ....	53
Figura 35: Ensaio de condutividade realizado com filmes livres das tintas com $\Lambda$ igual a 0,83 com e sem alumínio.....	54
Figura 36: Aspecto visual da tinta com $\Lambda$ 0,83 com alumínio retirado após três meses no ensaio de descolamento catódico. ....	55

Figura 37: Ensaio de descolamento catódico para tinta com $\Lambda$ igual a 0,83 com e sem alumínio, aplicado em diferentes combinações.....	56
Figura 38: Resultados do ensaio de aderência para as tintas com flocos de vidro em diferentes teores. ....	58
Figura 39: Valores de resistência e capacitância para amostras expostas ao ensaio de imersão.....	59
Figura 40: Valores de resistência (a) e capacitância (b) para amostras expostas ao ensaio de corrosão atmosférica. ....	59
Figura 41: Medidas iniciais de impedância em tintas com flocos de vidro expostas ao ensaio cíclico .....	60
Figura 42: Medidas de impedância para os corpos de prova expostos ao ensaio cíclico..	60
Figura 43: Tintas com flocos de vidro após dois meses de ensaio de descolamento catódico .....	61
Figura 44: Perda da coesão da tinta A e B após três de ensaio .....	62
Figura 45: Ensaio de descolamento catódico para tinta com e sem flocos de vidro, aplicado de acordo com a tabela 5.....	63

## I – INTRODUÇÃO

A palavra corrosão provém da palavra latina CORRODERE, cujo significado é destruir rapidamente deixando uma superfície irregular. Os processos corrosivos estão presentes em todos os locais e a todo instante, por exemplo, em automóveis, eletrodomésticos, estruturas metálicas e instalações industriais.

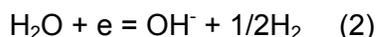
A corrosão metálica ocorre devido à ação química ou eletroquímica do meio. Uma das formas mais eficientes e econômicas de se proteger materiais metálicos contra a corrosão é através da utilização de tintas.

A delaminação é um dos principais sinais de deterioração das tintas. Ela pode ocorrer devido à ação mecânica de produtos de corrosão na interface metal-tinta, ou em consequência da alcalinidade gerada pela reação catódica. Esta alcalinidade é torna-se o fator preponderante para a delaminação quando as tintas são utilizadas em estruturas protegidas catodicamente.

Para baixas sobretensões catódicas a formação da alcalinidade segue a equação:



Para maiores sobretensões segue a equação:



Alguns trabalhos na literatura sugerem que a adição de alumínio diminui a delaminação e melhora as propriedades anticorrosivas das tintas. Além do alumínio, mais recentemente tem-se adicionado flocos de vidro às formulações de revestimentos anticorrosivos.

Nas indústrias químicas, petroquímicas, papel e outras onde há grandes estruturas metálicas para armazenagem tais como: reservatórios, tanques e diques; há o agravante de paradas para manutenções preventivas que são dispendiosas. Dessa forma, materiais compósitos, já bem difundidos na construção civil, por seu bom desempenho mecânico, passaram a ser empregados como revestimentos anticorrosivos na petroquímica para estender o intervalo entre inspeções e manutenção preventiva.

Os revestimentos compósitos mais comuns são identificados como “Glass Flake” As propostas comerciais garantem maior durabilidade, boa estabilidade dimensional numa

alta faixa de temperatura, alta força dielétrica e baixa permeabilidade. Essas características contribuiriam diretamente para a prevenção da corrosão. Contudo, o desempenho desses revestimentos compósitos ainda não está bem caracterizado comparativamente a revestimentos tradicionais. Daí o grande interesse nesse estudo que contempla tintas com flocos de vidro, ou seja, revestimentos compósitos já conhecidos por seu desempenho mecânico, e que começam a ser aplicados com fins anticorrosivos.

A presente tese tem por objetivo estudar a influência da concentração volumétrica de pigmentos (PVC), assim como a influência do alumínio e dos flocos de vidro na delaminação de tintas em ensaios de corrosão e descolamento catódico.

No capítulo II é feito um posicionamento do problema através de uma revisão bibliográfica.

No capítulo III é descrita a metodologia utilizada.

No capítulo IV, são apresentados os resultados e a discussão dos mesmos. Finalmente, no capítulo V, são mostradas as conclusões desta tese.

## II - REVISÃO DA LITERATURA

### II – 1 Tintas

As tintas são formadas por uma suspensão homogênea de resina (polímero), chamada de veículo não volátil e pigmentos. Solventes normalmente são necessários, e outras substâncias chamadas de aditivos podem ou não ser usadas na formulação de tintas, como: plastificantes, secantes, antimfo, antiespumante, que na maioria das vezes são necessários.

A figura 1 é uma representação geral dos constituintes da tinta.

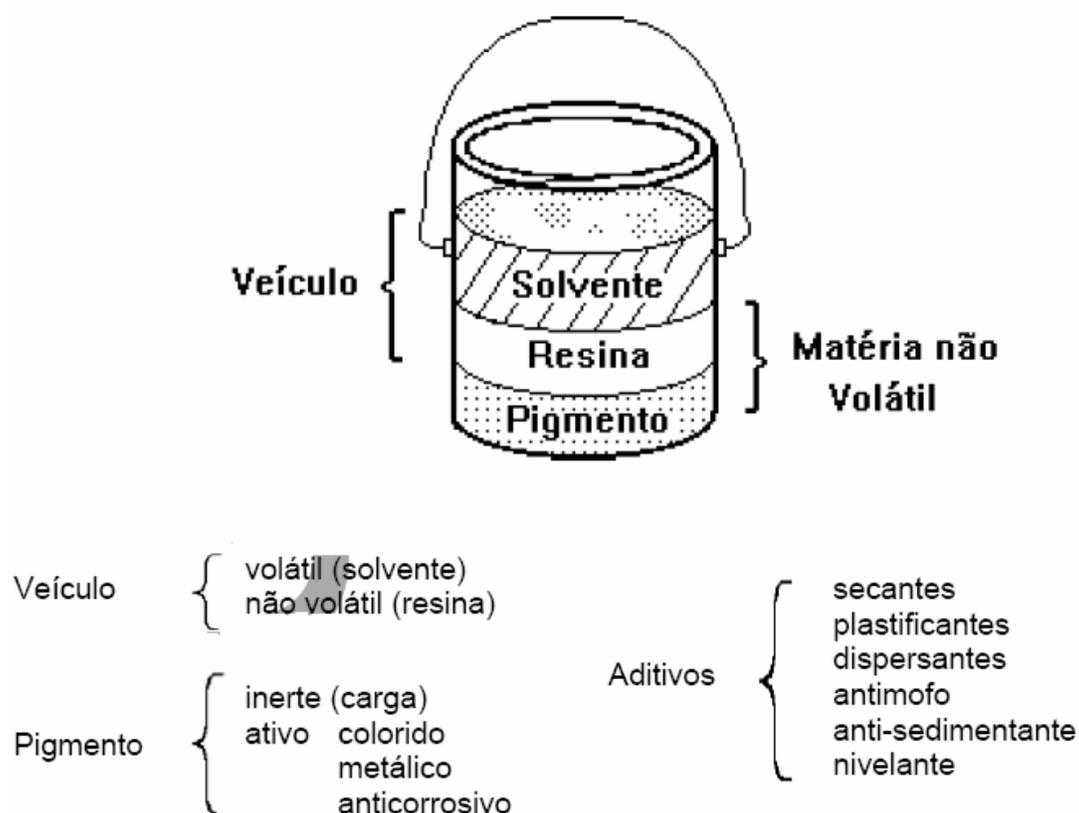


Figura 1: Constituintes básicos das tintas [1]

## II – 2 Ensaios eletroquímicos na avaliação de revestimentos

Os ensaios eletroquímicos mais empregados são as medidas de potencial, as curvas de polarização e as medidas de impedância eletroquímica.

Para materiais metálicos pintados, medidas de potencial, tanto iniciais quanto sua evolução com o tempo, não apresentam boa reprodutibilidade, especialmente em esquemas de pintura bastante resistivos. As curvas potencial x tempo apresentam muitas flutuações que efetivamente não se reproduzem e são de difícil interpretação. Contudo, quando a tinta possui pigmentação anticorrosiva as medidas de potencial podem indicar o mecanismo e/ou tempo de atividade do pigmento.

As curvas de polarização têm sido usadas como técnica complementar na investigação do mecanismo de atuação de pigmentos anticorrosivos. Nesses casos, as curvas são obtidas em extratos aquosos dos pigmentos ou dos filmes de tinta [2].

A impedância (EIS) é a técnica eletroquímica mais empregada na avaliação de revestimentos. É uma técnica não estacionária, onde é utilizada uma perturbação sobre um sistema que se encontra no estado estacionário. Por definição a impedância ( $Z$ ), é a relação entre a perturbação em um potencial ( $E$ ), e sua resposta em corrente. A figura 2 esquematiza o princípio da medida de impedância, ou seja, a aplicação de uma perturbação senoidal de pequena amplitude sobre um ponto estacionário da curva de polarização.

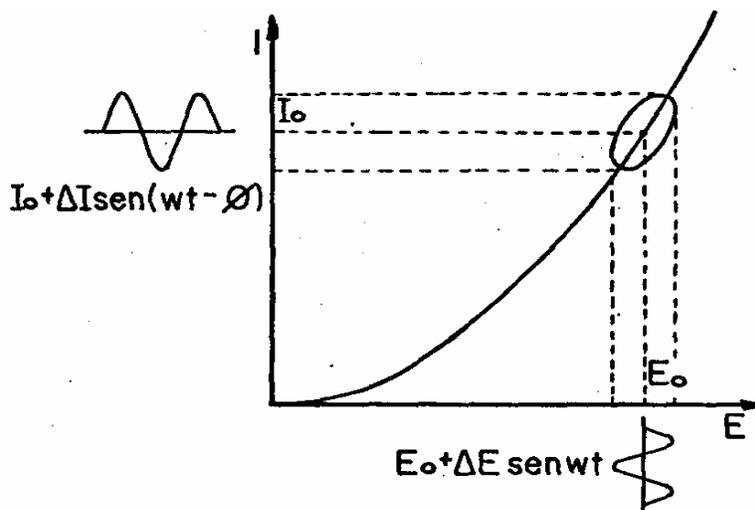


Figura 2: Esquema representativo da dependência entre a linearidade do método da impedância e a amplitude do sinal [2].

O comportamento de materiais metálicos pintados monitorados via impedância eletroquímica pode ser bastante interessante. Inicialmente quando o revestimento não mostra nenhum sinal de degradação, ele atua como um perfeito dielétrico entre o metal e a solução, apresentando um comportamento puramente capacitivo. O diagrama é representado por uma reta paralela ao eixo imaginário. À medida que o eletrólito vai permeando o revestimento, o comportamento passa a ser resistivo-capacitivo e a forma do diagrama, passa a ser um semicírculo com valores de resistência bastante elevados. Quando o eletrólito alcança o substrato, iniciando o processo corrosivo, algumas vezes pode-se observar o aparecimento de um segundo arco. Nesses casos, associam-se as variações do primeiro arco às mudanças no filme da tinta, e variações do segundo arco às reações na interface metal/eletrólito. Contudo, nem sempre os processos na interface são detectados pela técnica de impedância [3].

De um modo geral, são obtidos dos diagramas de impedância valores de resistência e capacitância, cuja variação com o tempo pode ser associada à cinética de deterioração dos filmes de tinta. No caso de revestimentos cujo mecanismo de atuação é exclusivamente por barreira, a diminuição das resistências com o tempo pode ser explicada pelo desenvolvimento de pontos fracos ou “defeitos” na película de tintas. Por outro lado, a tendência das capacitâncias é aumentar com o tempo. Uma das explicações possíveis é a absorção de eletrólito pela película de tinta.

## **II – 3 Delaminação de revestimentos**

A delaminação, ou seja, o descolamento do revestimento do substrato é um importante mecanismo de deterioração dos revestimentos orgânicos. A delaminação pode ocorrer em estruturas revestidas com ou sem proteção catódica.

O processo ocorre devido à presença de água e oxigênio que permeiam através do revestimento, causando a reação catódica no substrato, e gerando uma alcalinidade, o que leva à delaminação do revestimento. A reação no substrato é a seguinte:



De acordo com a reação fica evidente que o pH no local da reação catódica fica alcalino, e esta alcalinidade é considerada como responsável pela delaminação.

Hernández [4] verificou que em sistemas tampão de pH neutro a delaminação era mais lenta quando comparada a sistemas não tamponados.

A influência dos íons e a concentração dos mesmos foram estudadas por Deflorian [5] e Lang [6], e segundo eles os cátions  $K^+$  e  $Cs^+$  causam maior delaminação do que  $Li^+$  e  $Na^+$ . A explicação para tal fato é porque os raios de hidratação do  $K^+$  e  $Cs^+$  são menores do que o  $Li^+$  e  $Na^+$ , assim o  $K^+$  e  $Cs^+$  difundem mais facilmente pelo revestimento aumentando a delaminação. Com relação à concentração dos íons, verificou-se que a delaminação aumenta com o aumento da concentração. Os autores têm opiniões opostas no que diz respeito aos ânions, segundo Lang os ânions não influenciam na velocidade da delaminação, já Deflorian constatou que a delaminação aumenta com a diminuição do raio do ânion. A figura 3 ilustra o mecanismo de difusão iônica em função do tamanho do ânion. Na figura 3-a verifica-se a difusão do  $K^+$  e do  $Cl^-$  através do revestimento, conforme verificado na figura 3-b devido ao maior raio do  $Br^-$  o mesmo não difunde através do revestimento. A figura 4 mostra a delaminação como função da concentração de NaCl, como pode ser observado nesta figura a taxa de delaminação aumenta com o aumento da concentração de NaCl.

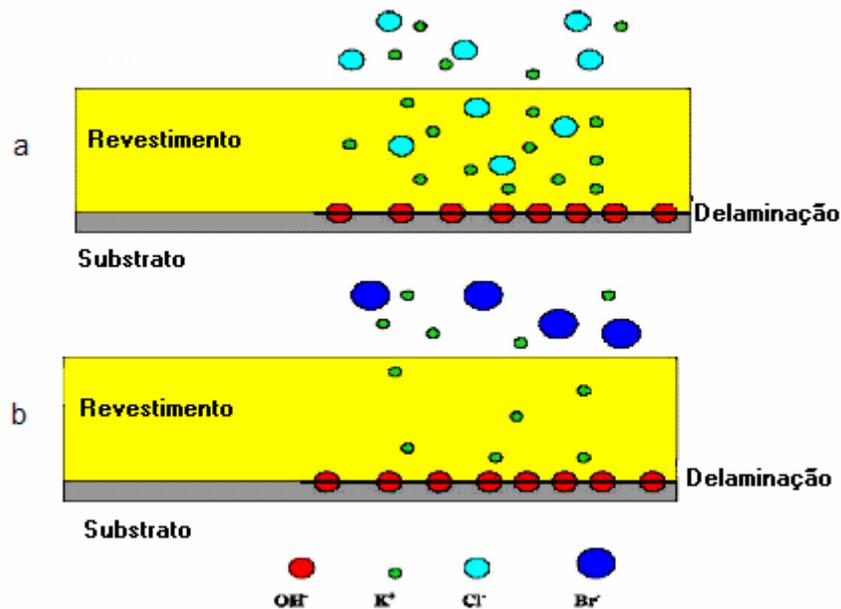


Figura 3: Difusão iônica como função do tamanho do ânion: (a) Solução de KCl, difusão de ambos os íons (b) Solução de KBr, somente  $K^+$  difunde [5].

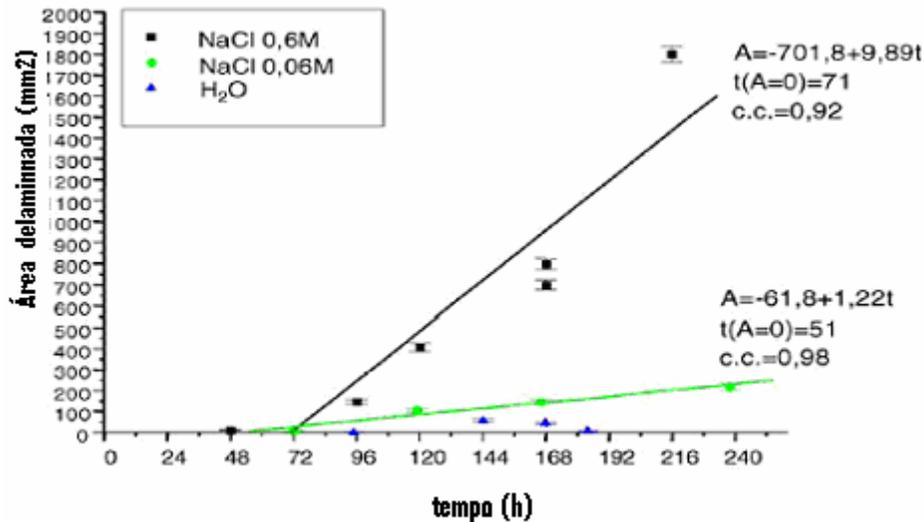


Figura 4: A taxa de delaminação como função da concentração de NaCl [6].

## II – 4 Associação de revestimentos e proteção catódica

A proteção catódica é um método de controle da corrosão que consiste em transformar a estrutura a proteger no catodo de uma célula eletroquímica. O método só pode ser empregado em estruturas que estejam em contato contínuo com eletrólito, sendo muito utilizada para proteção de estruturas enterradas e submersas.

Os revestimentos se constituem na mais difundida técnica de proteção anticorrosiva. São películas aplicadas sobre a superfície metálica que dificultam o acesso de eletrólito ao metal que se deseja proteger. A qualidade de um revestimento está diretamente ligada ao tempo de proteção anticorrosiva conferida ao substrato metálico, que depende de vários fatores, tais como natureza química do revestimento, forças de adesão e coesão, permeabilidade, espessura, mecanismo de proteção e tratamento de superfície. Os revestimentos podem ser classificados em orgânicos, inorgânicos e metálicos. Sendo que esta tese só abordou os revestimentos orgânicos (tintas).

Os revestimentos não são totalmente impermeáveis e, por vezes, não apresentam boa aderência. Por outro lado, a proteção catódica apresenta problemas de distribuição irregular de corrente, custo elevado, problemas estruturais causados pelo peso dos anodos, etc. De um modo geral, para proteção anticorrosiva de estruturas em permanente contato com eletrólito, principalmente em solos e água do mar, o processo de proteção

catódica é empregado em associação com o uso de revestimentos protetores. O emprego do revestimento reduz consideravelmente a superfície exposta à corrosão, diminuindo, por conseguinte, a intensidade de corrente necessária à proteção da estrutura, ou seja, a proteção catódica só atuará onde houver falha no revestimento. Entretanto, para atuar em conjunto com a proteção catódica, o revestimento deve possuir certas propriedades que serão discutidas a seguir.

A aderência do revestimento ao substrato metálico deve ser alta. Revestimentos com aderência apenas regular podem dar origem a empolamento, e, mesmo sem descolamento podem comprometer todo o sistema de proteção anticorrosiva. As características dielétricas do revestimento devem ser tais que, uma vez submetido ao potencial de proteção catódica, o revestimento continue agindo como uma barreira de proteção contra a corrosão. A permeabilidade da tinta também deve ser considerada, para o sistema sob proteção catódica. É essencial que o revestimento seja quimicamente resistente a álcalis. Uma das principais reações químicas que ocorre no catodo é a redução de  $O_2$  com desenvolvimento de uma forte concentração de íons hidroxila.

A eficiência de um revestimento utilizado junto com proteção catódica pode variar em função do tempo devido a seu envelhecimento. Um estudo sobre o envelhecimento das tintas utilizando potenciais catódicos foi realizado por QUINTELA em sua tese de mestrado [8]. Esses resultados serão resumidamente descritos.

Cinco esquemas de pintura (A, B, C, D e E) foram aplicados sobre o aço-carbono e submetidos à polarização catódica de  $-5,0V$ . O monitoramento dos diagramas de impedância e do empolamento foram feitos ao longo do tempo de ensaio. A figura 5 mostra os diagramas iniciais de impedância dos esquemas A-E.

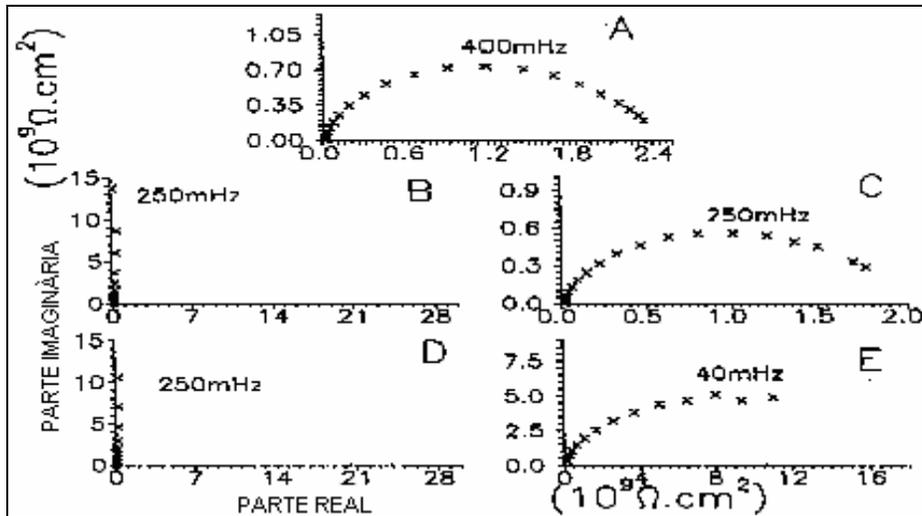


Figura 5: Medidas iniciais de Impedância para cada esquema [9].

Os esquemas de pintura **B** e **D** caracterizam-se por comportamento puramente capacitivo, enquanto os esquemas **E**, **C** e **A** apresentam um arco capacitivo com limite a baixas frequências bastante alto, porém finito.

Os diagramas das amostras sem defeito visual após 20 semanas estão na figura 6. Nessa figura constata-se que os esquemas B e D não apresentam mais um arco capacitivo, contudo continuam apresentando as mais altas impedâncias.

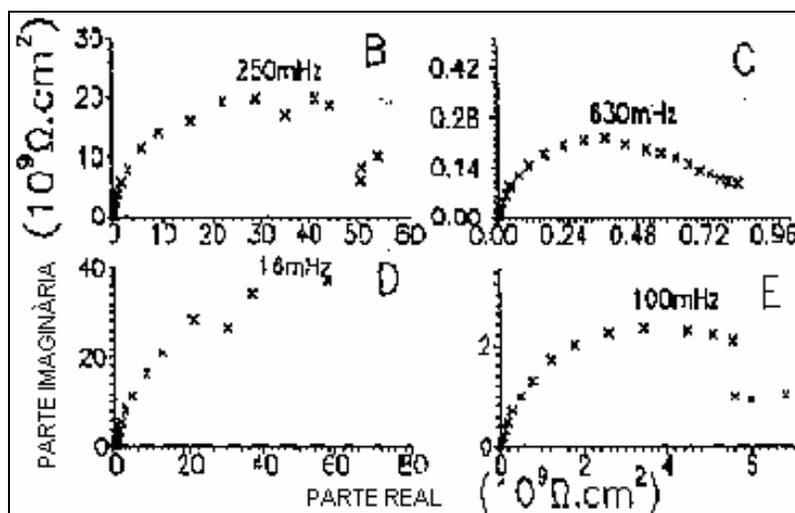


Figura 6: Esquemas B-E após 20 semanas sob -5,0V [9].

Com base nos critérios clássicos de interpretação dos diagramas de impedância, os esquemas B e D teriam melhores propriedades de barreira, uma vez que são mais resistivos. Porém são apresentados resultados na figura 7 que põem em dúvida tal critério. Os resultados na figura 7 são relativos àquelas amostras que apresentam defeito visual. Nesta figura encontram-se os diagramas de impedância obtidos após 20 semanas de ensaio e a descrição da falha em cada tipo de amostra.

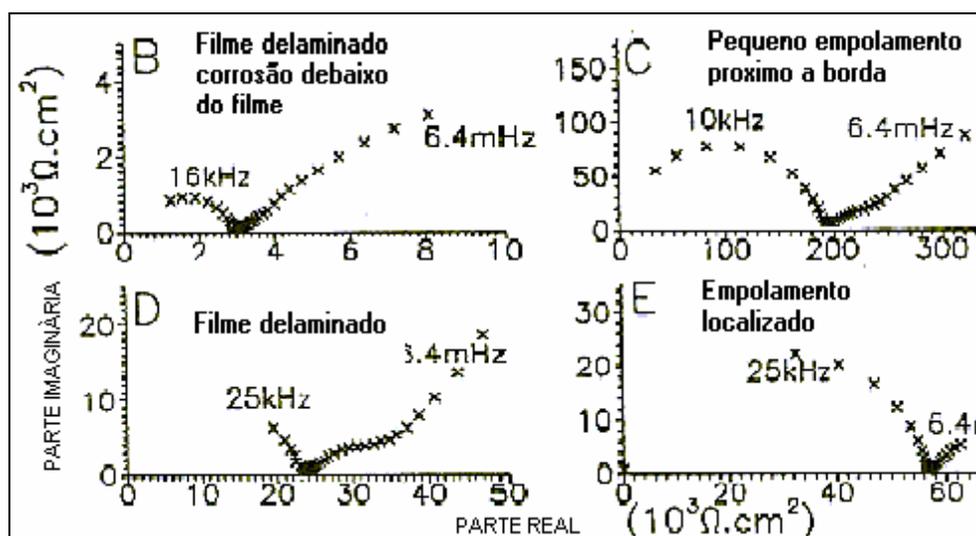


Figura 7: Impedância das tintas B-E que apresentaram defeito após 20 semanas sob polarização de -5,0V [9].

Como podem ser verificadas na figura 7, as falhas mais importantes foram detectadas justamente para as tintas que apresentaram as impedâncias iniciais mais altas. De fato, as tintas B e D sofrem delaminação quase completa uma vez que existem defeitos.

Coerentemente com os resultados da figura 7 a tese de doutorado de MARGARIT [3] mostrou que o desempenho, associado à proteção catódica, do revestimento CT (coal tar) foi melhor do que PE (polietileno) e FBE (fusion bounded epóxi). Apesar de PE e FBE terem melhores propriedades de barreira, na presença de falhas o grau de descolamento pode ser igual ou superior aos medidos para CT.

A partir do que foi dito anteriormente, fica claro que tintas que possuem elevada propriedade de barreira podem não ser as mais adequadas para atuar junto à proteção catódica.

O procedimento mais adotado na prática industrial baseia-se em medidas de descolamento catódico a partir de uma falha introduzida propositalmente, expondo o substrato metálico. Esse procedimento é executado segundo normas, como, por exemplo, ASTM G8 [10], que padronizam tamanho da amostra, tamanho do defeito, área imersa, eletrólito, potencial, duração do ensaio e métodos para medir a demanda de corrente e área descolada. A norma ASTM G8 foi utilizada nesta tese para investigar a influência do PVC sobre a delaminação catódica de tinta epóxi.

## **II – 5 PVC e CPVC das tintas [11-13].**

O PVC da tinta é a concentração de pigmento em volume na película seca e é dada pela expressão:

$$\text{PVC} = \left\{ \frac{V_p}{V_p + V_r} \right\} \times 100$$

PVC = concentração de pigmento em volume, dado em %;

$V_p$  = volume do pigmento, em  $\text{cm}^3$ ;

$V_r$  = volume da resina, em  $\text{cm}^3$ ;

O PVC crítico ou CPVC é a maior porcentagem de pigmento que o veículo pode agregar sem haver a descontinuidade do filme.

Existem diversos procedimentos para a determinação do CPVC, e em muitos casos a reprodutibilidade é baixa. Muitas das propriedades do filme mudam radicalmente quando o PVC atinge o CPVC, e algumas dessas propriedades são utilizadas na determinação do CPVC.

O método mais utilizado na determinação do CPVC é a medida de absorção de óleo de linhaça. A absorção de óleo expressa em gramas de óleo por 100 gramas de pigmentos. O CPVC é calculado de acordo com a seguinte equação [11-13]:

$$CPVC = \frac{1}{1 + \frac{(AO) \times (\rho)}{93,5}} \times 100$$

Onde:

AO = Absorção de óleo de linhaça (gramas de óleo / 100g de pigmento).

$\rho$  = densidade do pigmento.

93,5 = é 100 vezes a densidade do óleo de linhaça.

A equação considera que a absorção do óleo de linhaça será igual para os demais veículos (epóxi, poliuretano, alquídica, borracha clorada, etc.), logo, já existe um erro na determinação do CPVC.

O cálculo do CPVC está diretamente associado à precisão na determinação da absorção de óleo. Normalmente os fornecedores de pigmentos fornecem a absorção de óleo, facilitando assim o trabalho do formulador de tintas.

A letra grega  $\Lambda$  é utilizada para representar a razão PVC/CPVC. A tabela 1 mostra algumas propriedades em função desta característica.

Tabela 1: Propriedades da tinta em função de  $\Lambda$  [12].

Tinta	Valores de $\Lambda$	Propriedades esperadas
Acabamentos automotivos	0,05 a 0,15	Alto brilho e aspecto vítreo
Acabamentos sintéticos imobiliários	0,35 a 0,55	Semibrilho, custos razoáveis.
Acabamentos estruturais	0,60 a 0,85	Resistência a empolamentos, atrito e riscos.
Acabamentos arquiteturais ▪ Exterior ▪ Interior	0,90 a 1,00 1,00 a 1,10	Resistência à lavagem e custos baixos
Primers de manutenção	0,75 a 0,95	Resistência à corrosão e ao empolamento.
Primer surface	1,05 a 1,10	Boa ancoragem e custos baixos.
Madeira/ Revenda	0,60 a 0,70	Boa penetração no substrato (adesão) ancoragem dos acabamentos.

## II – 6 Influência do PVC nas características das tintas.

As características discutidas serão: custo da tinta, propriedades mecânicas, permeabilidade, brilho, resistência à corrosão, delaminação e delaminação catódica.

- **Custo:** O custo de uma tinta é muito influenciado pelo PVC. Existem casos, conforme ilustrado na figura 8, em que quanto maior o PVC menor é o custo da tinta [14]. Nesses casos, os veículos são mais caros que os pigmentos. Na figura 8,  $\Lambda$  é a razão PVC/CPVC. Contudo, existem pigmentos com aplicação em ambientes muito agressivos, por exemplo, zinco metálico, que podem ter custo elevado comparativamente ao veículo e, com isso, o custo da tinta aumenta com o PVC.

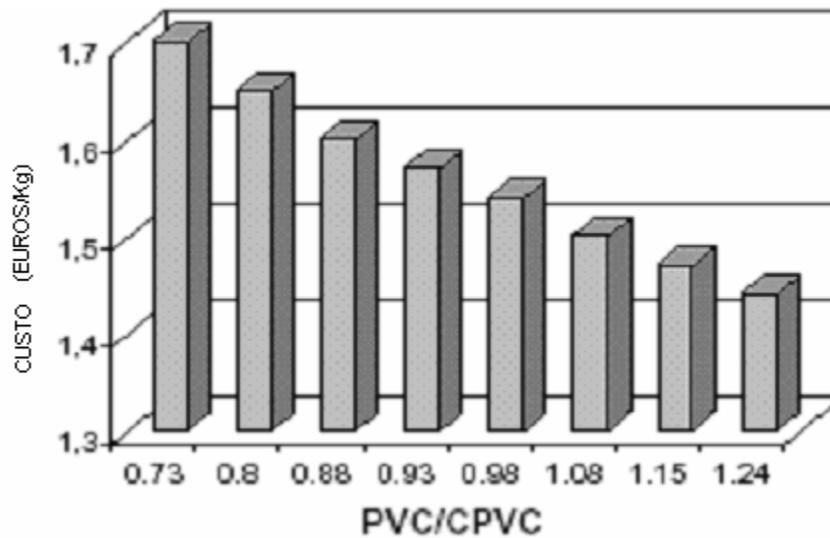


Figura 8: Variação do custo da tinta em função de  $\Lambda$  [14].

- Propriedades mecânicas:** Segundo a literatura [14-15] o aumento da quantidade de resina (diminuição do PVC) torna o revestimento mais “flexível”. A figura 9 mostra a variação da tensão aplicada (eixo vertical) com a deformação (eixo horizontal) para tintas com diferentes  $\Lambda$ . Como pode ser observado o aumento de  $\Lambda$  aumenta o coeficiente angular das curvas, isto significa que quanto maior for este coeficiente mais rígido e frágil será o filme da tinta.

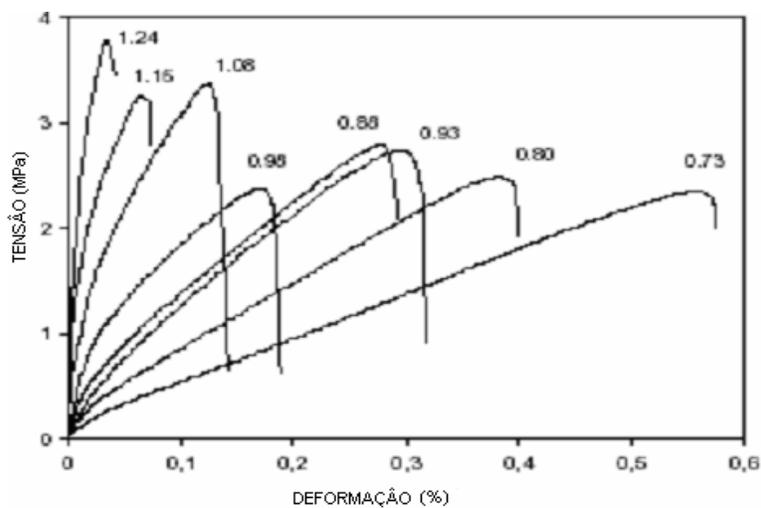
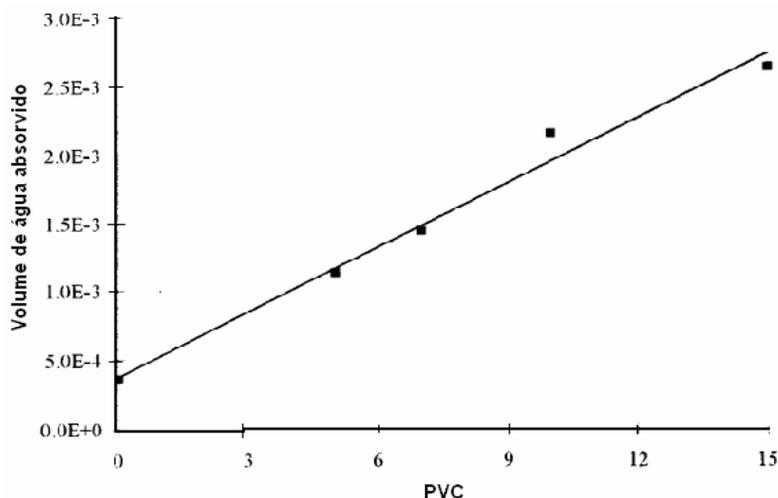


Figura 9: Gráfica tensão x deformação para tintas epóxi-poliâmida formuladas com diferentes valores de  $\Lambda$  [14].

• **Permeabilidade:** O aumento da quantidade de pigmentos na matriz polimérica favorece a formação de “vazios” no filme da tinta. E esses “vazios” aumentam a absorção de água no filme da tinta. Conforme é ilustrado na figura 10 o volume de água absorvido pelo filme de tinta aumenta com o aumento do PVC, portanto esse aumento acarreta no aumento da permeabilidade da tinta.



Figuras 10: Variação da absorção de água em função do PVC [16].

Segundo a literatura [11-12] existe uma classe de pigmentos que se orientam paralelamente ao substrato quando adicionados a película da tinta, e por isso a adição deles melhora as propriedades de barreira da tinta, esses pigmentos são denominados lamelares. Exemplos desses tipos de pigmentos são: o alumínio, óxido de ferro e os flocos de vidro.

Com relação ao efeito do PVC para esses pigmentos apenas uma referência foi encontrada [17]. O resultado da figura 11 foi obtido a partir de tintas alquídicas com diferentes PVC. O PVC foi alterado a partir da adição de oxido de ferro em diferentes teores. A figura 11 mostra que inicialmente o coeficiente de difusão da água diminui com o aumento do PVC, alcançando um valor mínimo em 60%, para maiores valores de PVC a difusão da água aumenta. Segundo este autor [17] quando o PVC está abaixo de 60% as propriedades de barreira do óxido de ferro é responsável pela diminuição do coeficiente de difusão da água. O aumento do coeficiente de difusão para PVC maiores que 60% é

devido a este valor corresponder ao CPVC. E acima do CPVC as propriedades de barreira dos filmes das tintas são comprometidas.

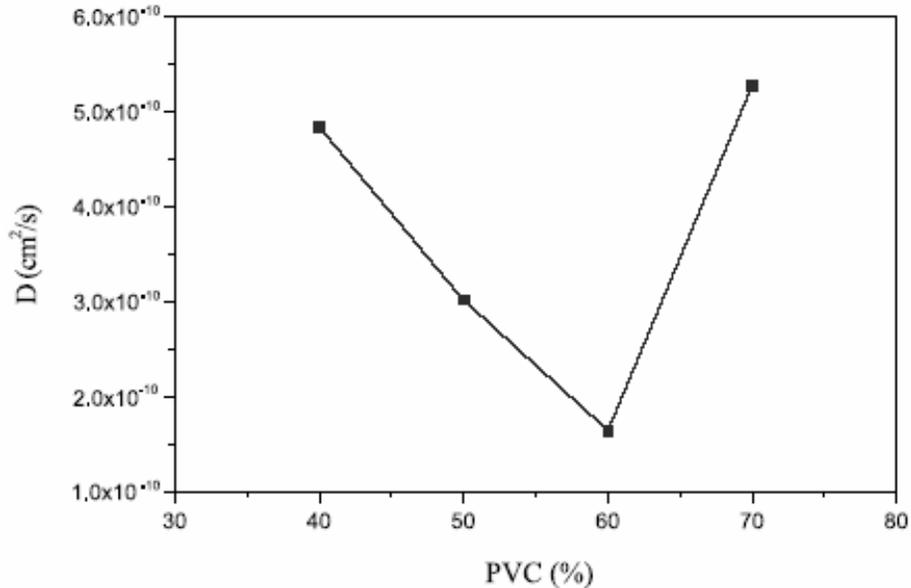


Figura 11: Influência do PVC no coeficiente de difusão da água [17].

- **Brilho:** É importante entender o processo que pode ocorrer quando a luz incide sobre uma superfície pigmentada. Um filme é opaco porque as partículas pigmentadas espalham e/ou absorvem as luzes incidentes, evitando que ela alcance o substrato. Quanto maior o teor de pigmento de uma tinta menor será o brilho [11; 13]

- **Resistência à corrosão:** Quanto maior o PVC, maior é a permeabilidade do revestimento, e conseqüentemente a difusão de água e oxigênio, logo, é de se esperar que a resistência à corrosão diminua.

A figura 12 ilustra como algumas propriedades variam com o PVC. Observa-se que, com o aumento do PVC, diminui-se o empolamento e o brilho, e aumenta-se a permeabilidade e a tendência à corrosão do substrato [12].

Observa-se também na figura uma reta vertical que situa o CPVC, que é a concentração máxima de pigmento que o veículo pode agregar. Na região próxima ao CPVC é onde as propriedades do revestimento variam de forma mais acentuada.

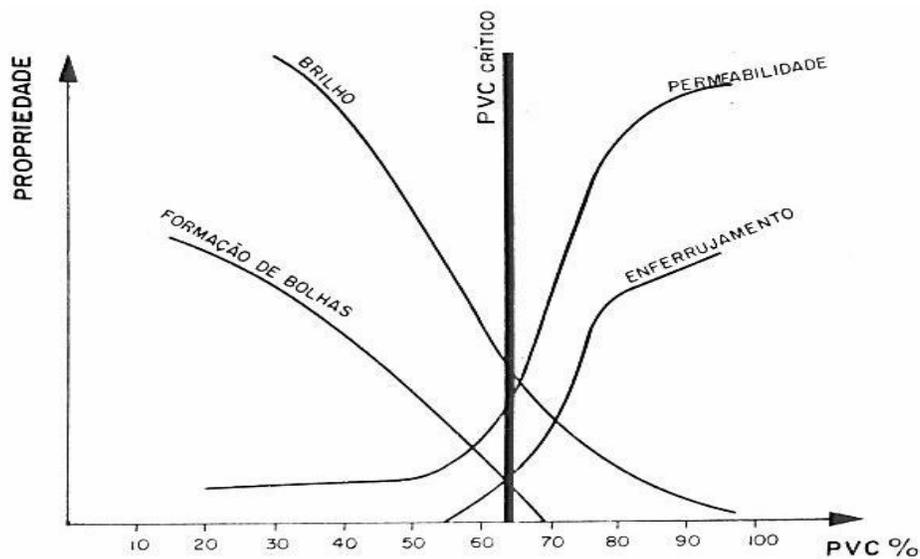


Figura 12: Influência do PVC nas propriedades das tintas [12].

• **Delaminação [15]:** A figura 13 mostra fotografias de amostras expostas à névoa salina por 213 h. As amostras são revestidas com tintas epóxi-amina alifática com  $\Lambda = 0,73$  (figura 13a),  $\Lambda = 0,98$  (figura 13b),  $\Lambda = 1,24$  (figura 13c). As fotografias mostram como varia a delaminação de acordo com o valor de  $\Lambda$ . Segundo este autor para esta faixa de  $\Lambda$  (0,73 – 1,24), a delaminação aumenta com o aumento de  $\Lambda$ , principalmente quando  $\Lambda$  é superior a 1.



(a)



(b)



(c)

Figura 13: Resultados obtidos em ensaio de névoa salina após 213 h de exposição de corpos de prova revestidos com diferentes valores de  $\Lambda$ : 0,73 (a), 0,98 (b) e 1,24 (c) [15].

• **Delaminação catódica:** O efeito do PVC na delaminação catódica só foi encontrado em um único artigo [15], neste trabalho foram utilizadas tintas epóxi-amina alifática. O ensaio de descolamento catódico foi realizado em corpos de prova com incisões de 2 cm onde o substrato metálico era exposto. A solução utilizada para colocar os corpos de prova foi NaCl 3,5% (em peso), o potencial aplicado foi de -0,59 V em relação ao eletrodo de Ag/AgCl, o ensaio teve duração de 24 horas. Ao término do ensaio de polarização catódica, medidas de aderência foram realizadas nos corpos de prova utilizando fitas adesivas. A figura 14 mostra os resultados obtidos neste ensaio.

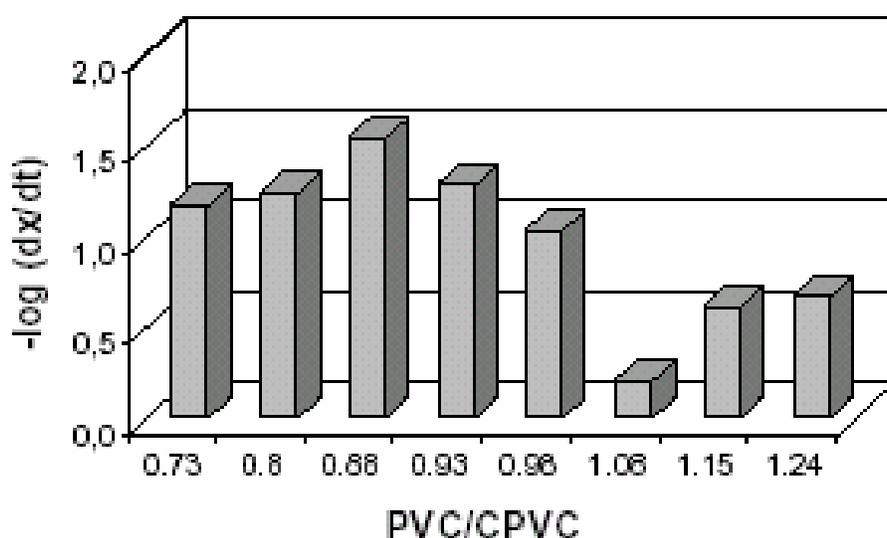


Figura 14: Resultado do descolamento catódico para tintas com diferentes valores de  $\Lambda$  [15].

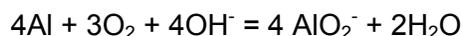
O valor de  $dx/dt$  foi calculado dividindo a dimensão da delaminação dos corpos de prova pelo tempo do ensaio em horas. O termo  $-\log dx/dt$  é o logaritmo inverso da taxa de delaminação, como pode ser observado no gráfico não existe uma relação linear do PVC com a delaminação e o melhor resultado é obtido quando  $\Lambda$  é igual a 0,88. É possível notar que a abordagem experimental deste trabalho só contemplou PVCs altos. Nesta tese procuramos abordar uma faixa mais baixa de PVCs.

## II – 7 Efeito do alumínio e dos flocos de vidro na delaminação catódica [20-22].

Há vários anos o alumínio tem sido usado em tintas industriais e existem informações de campo reputando um excelente desempenho a esse tipo de revestimento. Contudo, poucos trabalhos sistemáticos foram realizados com este pigmento a fim de elucidar seu mecanismo de ação e seu efeito sobre a delaminação.

Recentemente flocos de vidro também têm sido adicionados às tintas visando melhorar diversas propriedades. Segundo alguns fabricantes [18-19], a adição dos flocos de vidro diminui a permeabilidade das mesmas.

Dois possíveis mecanismos são sugeridos pela literatura para explicar o mecanismo de ação desses pigmentos. O primeiro diz que esses pigmentos melhoram as propriedades de barreira do filme de tinta, e conseqüentemente diminuem o transporte de eletrólito ao substrato, diminuindo a delaminação. A outra possibilidade sugerida por Leidheiser [20] diz que o alumínio reage com a hidroxila gerada pela reação catódica segundo a seguinte reação:



A reação mostra que a hidroxila é consumida pelo o alumínio. Segundo Leidheiser [20] o alumínio pode reduzir o pH na interface revestimento/substrato diminuindo o descolamento catódico.

Um estudo sobre a influência desses pigmentos foi realizado por Kudsen [21-22]. A figura 15 mostra os resultados obtidos no ensaio de descolamento catódico para tintas epóxi-poliamida com flocos de vidro e alumínio em diferentes teores, os corpos de prova apresentavam espessuras secas entre 250 e 350  $\mu\text{m}$ . Foi feito um furo circular (0,6 cm de diâmetro) no revestimento, expondo o metal nos corpos de prova. A aplicação do potencial foi feita com anodos de zinco e o valor do mesmo ficou em torno de -1050mV em relação ao eletrodo de calomelano saturado. O eletrólito utilizado neste trabalho foi água do mar.

De acordo com os resultados da figura 15 os flocos de vidro diminuíram o descolamento em relação à tinta sem pigmento, mas a tinta com alumínio mostrou ser mais eficiente.

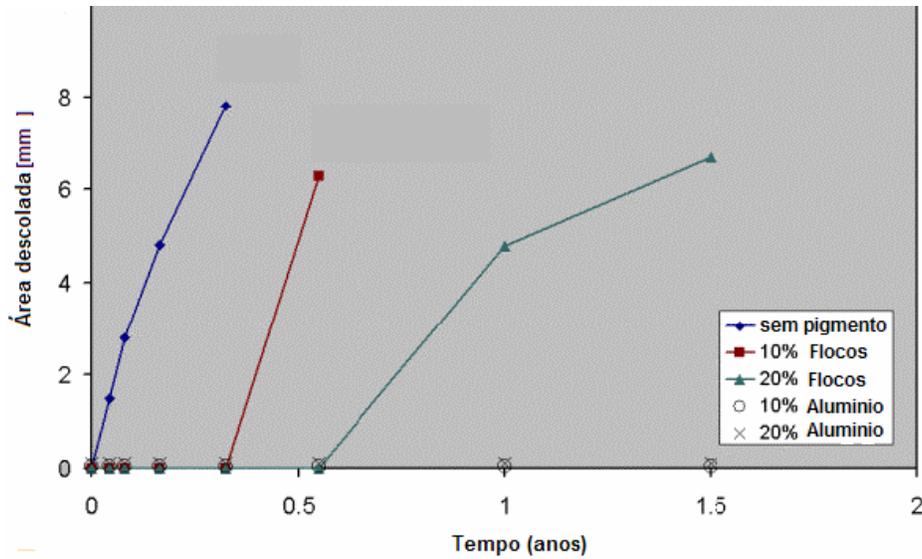


Figura 15: Descolamento catódico em tintas pigmentadas com flocos de vidro e alumínio em diferentes teores [21].

O mesmo autor também realizou outro experimento com o objetivo de elucidar o mecanismo da ação do alumínio. Duas tintas epóxi-poliamida com 0% de alumínio e 10% de alumínio foram aplicadas em duas demãos com quatro diferentes combinações de acordo com a figura 16. Os resultados obtidos estão resumidos na figura 17.

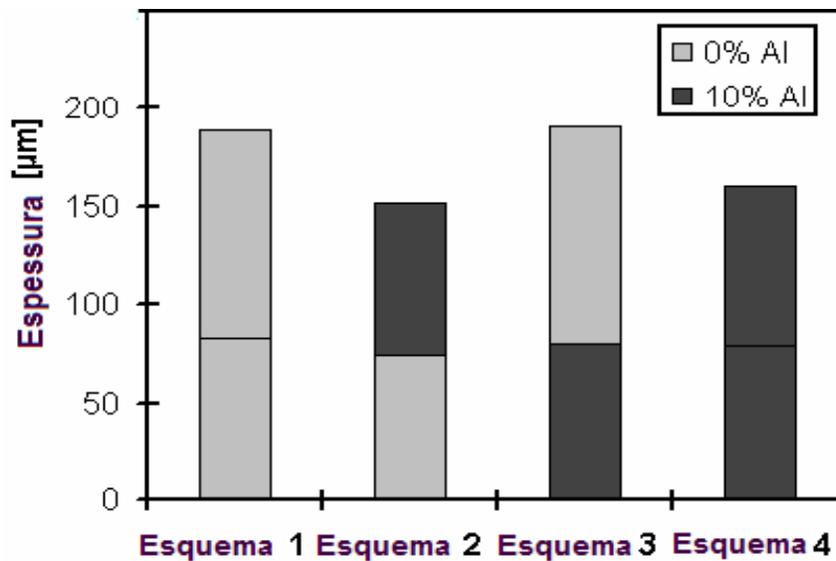


Figura 16: Aplicação de tintas epóxi em duas demãos com diferentes combinações [21].

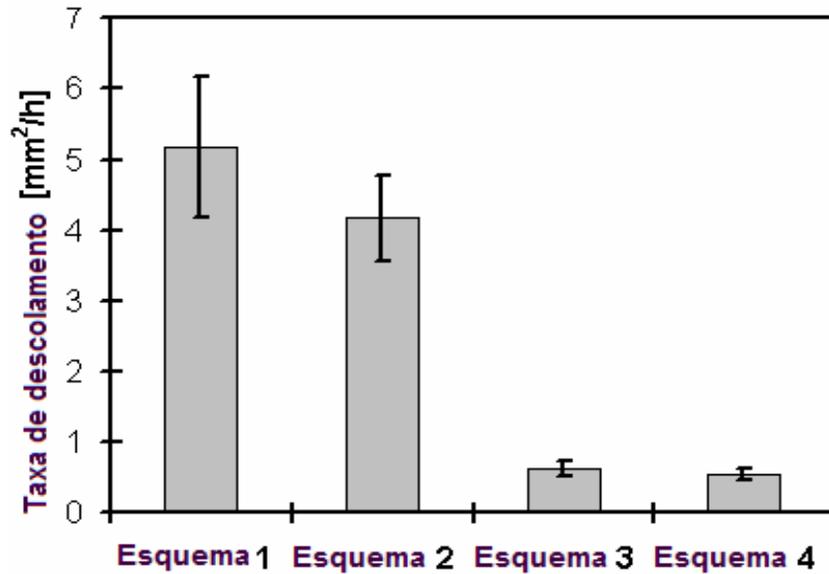


Figura 17: Descolamento catódico em diferentes esquemas de pintura [21].

Conforme a figura 17, os esquemas 3 e 4 cuja primeira demão apresenta alumínio, são aquelas que apresentam as menores taxas de descolamento. Estes resultados mostram que o alumínio deve ser aplicado diretamente no substrato e favorece a teoria de Leidheiser [20].

Embora já existam na literatura estudos sobre a influência do PVC e a adição de alumínio e flocos de vidro na delaminação de tintas, as seguintes questões podem ser levantadas:

1º) Segundo Rodriguez [15] a delaminação aumenta com o aumento do PVC, e segundo Margarit [3] tintas por demais isolantes (baixo PVC) sofrem maior delaminação. Existe uma contradição entre esses autores.

2º) Os flocos de vidro e o alumínio realmente diminuem a delaminação de tintas?

3º) Os flocos de vidro e o alumínio melhoram as propriedades de barreira do revestimento? Qual o mecanismo de ação desses pigmentos?

Diante do que já foi exposto, os objetivos desta tese são:

- 1º)** Verificar o efeito do PVC na delaminação de tintas.
- 2º)** Estudar o efeito da adição do alumínio e dos flocos de vidro na delaminação de tinta.
- 3º)** Contribuir na elucidação do mecanismo de ação desses pigmentos.

### III – MATERIAIS E MÉTODOS

#### III – 1 MATERIAIS

Neste trabalho foi avaliado o comportamento de tintas epóxi poliamida com diferentes PVC. As tintas foram gentilmente formuladas pela International AKZO-NOBEL. Amostras com razões PVC/CPVC ( $\Lambda$ ) iguais a 0,83, 0,7, 0,5 e 0,3, foram preparadas com e sem alumínio. A quantidade de alumínio adicionada foi de 5% (massa), esse valor foi escolhido, pois é o valor normalmente encontrado nas tintas comerciais. Desse modo, além do efeito do PVC é possível analisar o efeito do alumínio sobre a delaminação. Fórmulas adicionais foram preparadas, colocando-se 15% e 25% (massa) de flocos de vidro na tinta com  $\Lambda$  igual a 0,83. O número total de tintas especialmente formuladas foi igual a dez.

As tintas epóxi utilizadas nesta tese de mestrado foram modificadas com resina hidrocarbônica. Este tipo de formulação é indicado para sistemas de alta espessura (high building), e estas tintas são chamadas de epoxi-mastique. A tabela 2 mostra as características e formulações de cada tinta.

O critério de formulação foi alterar o PVC a partir da tinta com  $\Lambda$  igual a 0,83. Para diminuir o PVC, o formulador diminuiu a quantidade de pigmento e aumentou a quantidade de resina. O pigmento utilizado para conferir a cor da tinta foi o óxido de ferro vermelho e a carga foi o algamatolito.

Tabela 2: Análise das tintas com diferentes  $\Lambda$ . Teores em % por massa.

<b>Código das tintas</b>	<b>A<sup>1</sup></b>	<b>B<sup>1</sup></b>	<b>C<sup>1</sup></b>	<b>D<sup>1</sup></b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>	<b>J</b>
<b>PVC/CPVC (<math>\Lambda</math>)</b>	<b>0.83</b>	<b>0.83</b>	<b>0.83</b>	<b>0.83</b>	<b>0.7</b>	<b>0.7</b>	<b>0.5</b>	<b>0.5</b>	<b>0.3</b>	<b>0.3</b>
<b>Adições</b>	25% F. V <sup>2</sup>	15% F. V <sup>2</sup>	5% Al <sup>2</sup>	-----	5% Al <sup>2</sup>	-----	5% Al <sup>2</sup>	-----	5% Al <sup>2</sup>	-----
<b>Pigmentos (%)</b>	*	*	*	*	35,59	31,32	13,66	9,34	7,66	3,04
<b>Resina (%)</b>	*	*	*	*	40,0	41,3	59,1	62,8	64,7	66,7
<b>Solventes (%)</b>	*	*	*	*	22,45	23,57	24,72	25,96	26,63	27,96
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	*	*	*	1,336	1,316	1,279	1,121	1,098	1,078	1,057
<b>Sólido por massa (%)</b>	*	*	*	81,4	80,09	78,34	75,78	75,13	75,03	70,98
<b>Viscosidade (UK)</b>	*	*	*	5,2 P <sup>3</sup>	105,8	81	95	78	75	68
<b>Descaimento (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	*	*	*	850	750	350	600	250	500	240

<sup>1</sup> As tintas A, B e C não foram analisadas, e não foi possível obter informações com relação à composição da tinta D. A tinta D é comercializada pela International e detalhes com relação a sua formulação não foram fornecidos.

<sup>2</sup> F.V = flocos de vidro, Al = alumínio

<sup>3</sup> A viscosidade da tinta com  $\Lambda$  0,83, por ser muito elevada teve seu resultado expresso em Poise (P).

### **III – 2 Preparação dos corpos de prova**

As tintas foram aplicadas em chapas de aço carbono medindo 100 x 150 x 5 mm. A preparação da superfície foi feita por meio de jateamento abrasivo seco com granalha de aço ao metal branco. O perfil de rugosidade médio foi de 70 $\mu$ m. Antes e após o jateamento, os corpos de prova foram limpos com xileno (solvente orgânico) e submetidos a sopro de ar seco para secagem e remoção de impurezas.

As amostras foram pintadas com trincha em duas demãos. Após a pintura, os corpos de prova foram guardados durante pelo menos um mês. A pintura foi feita em ambiente cuja temperatura e a umidade relativa permaneceram em torno de 25°C e 60% , respectivamente.

A seleção dos corpos-de-prova foi feita a partir da espessura seca final. As espessuras das amostras estavam entre 250 e 350 $\mu$ .

As medições de espessuras foram realizadas com aparelho eletromagnético ELCOMETER 456.

### **III – 3 Ensaios**

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto, medidas de permeabilidade ao vapor d'água, ensaio de descolamento catódico, ensaio de imersão, ensaio cíclico em laboratório e ensaio acelerado de corrosão atmosférica. O desempenho das tintas nestes três últimos testes foi monitorado via impedância eletroquímica. Em todas as amostras expostas aos ensaios de corrosão foi introduzida uma falha expondo o substrato metálico. O objetivo de introduzir a falha é avaliar o avanço da corrosão por baixo do filme da tinta.

### **III – 3.1 – Medidas de potenciais de circuito aberto**

A medida foi realizada em chapas pintadas com incisões de tamanho padronizado (5 cm) durante ensaio de imersão em NaCl 3,5%. O eletrodo de calomelano saturado foi usado como referência.

### **III – 3.2 – Permeabilidade ao vapor d'água.**

O ensaio de permeabilidade em filmes livres das tintas consistiu na determinação da massa de vapor d'água que atravessa o revestimento em função do tempo. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM E 96-80 [23]. O objetivo deste procedimento foi determinar quanto o material é permeável ao vapor d'água. Os filmes foram preparados por aplicação da tinta líquida com extensor sobre folhas de transparência. O número de demãos variou em função do PVC de cada tinta. As espessuras secas ficaram em torno de 120µm.

### **III – 3.3 – Descolamento catódico.**

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM G8 [10]. Este método é um procedimento acelerado para comparar o desempenho de revestimentos, que irão atuar junto à proteção catódica, com o propósito de prevenir a delaminação. É feito um furo no revestimento com pelo menos 0,6 cm de diâmetro expondo o substrato. Em seguida as amostras são imersas em uma solução contendo 1% de carbonato de sódio, 1% sulfato de sódio e 1% de cloreto de sódio. Aplica-se um potencial de -1,378 Volts em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Como contra-eletrodo utilizou-se uma rede de titânio revestido com óxido de terras raras. A delaminação foi medida pelo aumento o diâmetro do furo em função do tempo. Foram analisadas amostras com 1, 2 e 3 meses de ensaio.

### **III – 3.4 –Ensaio de imersão.**

Amostras em triplicata foram imersas em NaCl 3,5%. O desempenho de cada tinta foi monitorado com inspeções visuais e com medidas de impedância eletroquímica. A área de revestimento exposta a solução de NaCl 3,5% foi de 20cm<sup>2</sup>. As medidas de impedância foram realizadas com equipamento Gamry, com controle potencioestático no potencial de circuito aberto. Foram aplicadas perturbações de 10 mV e a faixa de freqüências foi de 40 KHz a 4 mHz. Utilizou-se uma célula convencional de três eletrodos, cujo eletrodo de referência foi o calomelano saturado e o contra-eletrodo foi de platina. Durante as medidas, a célula era colocada numa caixa de Faraday devido as suas altas impedâncias.

### **III - 3.5 – Ensaio cíclico**

Nesse ensaio as amostras foram colocadas em câmara Q-FOG e submetidas a ciclos de névoa salina e secagem com corrente de ar a 35°C com duração de uma hora cada um. A cada 500 horas de ensaio as amostras eram retiradas, lavadas e colocadas em imersão na mesma solução do ensaio durante 24 horas. Após esse período suas impedâncias eram medidas conforme procedimento descrito anteriormente e as amostras retornavam para a câmara de ensaio.

### **III - 3.6 – Ensaio de corrosão atmosférica acelerado.**

Os corpos de prova foram expostos em atmosfera natural no CEPEL localizado na Ilha do Fundão. Este local tem grau de corrosividade C3 para o aço comum, segundo a norma NBR 14643 [24]. Duas vezes por semana os corpos de prova foram pulverizados com NaCl 1%. Em intervalos de tempo que variavam entre 1 e 3 meses, as amostras eram retiradas, lavadas e colocadas em imersão na mesma solução do ensaio durante 24 horas. Após este período, suas impedâncias eram medidas de acordo com procedimento descrito anteriormente e as amostras retornavam para a exposição em campo.

### III -3.7 – Avaliação de desempenho.

Ao término dos ensaios de corrosão as tintas foram avaliadas quanto à perda de aderência pela Norma ASTM D 4541-02 [25] ou ISO 4624 [26]), grau de empolamento (ASTM D 714/87 [27]), corrosão no substrato (ASTM D 610 [28]) e avanço da corrosão a partir do risco (ASTM D 1654 [29]).

No ensaio de aderência cola-se um carretel na superfície das amostras. Um sistema pressurizado com ar comprimido aplica pressões crescentes até descolar o carretel. Neste teste, além da tração de ruptura, deve-se descrever a natureza da falha (aderência / coesão segundo a norma ISO 4624 [26]).

A norma ASTM D 714/87 utiliza padrões fotográficos para medir o grau de empolamento das amostras. A classificação é feita através de dois parâmetros. O primeiro mede o tamanho do empolamento, classificando-os de 0 a 10, sendo que dez representa nenhum sinal de deterioração e zero é a pior classificação. O segundo está relacionado com a quantidade de empolamento na amostra classificada na seguinte ordem crescente: F (pouco), M (médio), MD (denso médio) e D (denso).

A norma ASTM D 610 também utiliza padrões fotográficos para medir a corrosão no substrato, a classificação é feita de 0 a 10, sendo que dez representa nenhum sinal de corrosão no substrato e zero é a superfície completamente oxidada.

O avanço da corrosão a partir da incisão é feito “descascando-se” as amostras com um estilete (ou outro material que possua extremidades afiadas), e a seguir mede-se a partir da incisão o avanço da corrosão no substrato com uma régua. Na presente tese as medidas do avanço de corrosão foram feitas considerando-se os dois lados, ou seja, o avanço da corrosão na parte superior e na parte inferior da incisão.

## **IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **IV – 1 EFEITO DO PVC NA DELAMINAÇÃO.**

#### **IV – 1.1 – Delaminação nos ensaios de corrosão.**

A figura 18 mostra valores médios do avanço da corrosão em torno da incisão para amostras em triplicata ao final dos seguintes ensaios: imersão, cíclico e corrosão atmosférica. Nestes gráficos estão apresentados, os resultados para tintas com diferentes razões PVC / CPVC ( $\Lambda$ ). As barras de erro são os desvios médios calculados por rotina do Excel.

De acordo com a figura, verifica-se que a tinta com  $\Lambda=0,83$  apresentou os menores avanços em todos os ensaios. E a tinta com  $\Lambda$  igual a 0,3 apresentou o pior desempenho nos ensaios cíclico e imersão. Esses resultados sugerem que o aumento do PVC diminui a delaminação. Contudo, essa variação não é linear como pode ser observado pelo comportamento das tintas com  $\Lambda=0,7$  e 0,5. Em todos os outros ensaios a tinta com  $\Lambda=0,5$  obteve valores de delaminação inferiores ao da tinta com  $\Lambda=0,7$ . A tinta com  $\Lambda=0,5$  parece apresentar algum problema de formulação, devido ao seu comportamento anômalo na maioria dos ensaios.

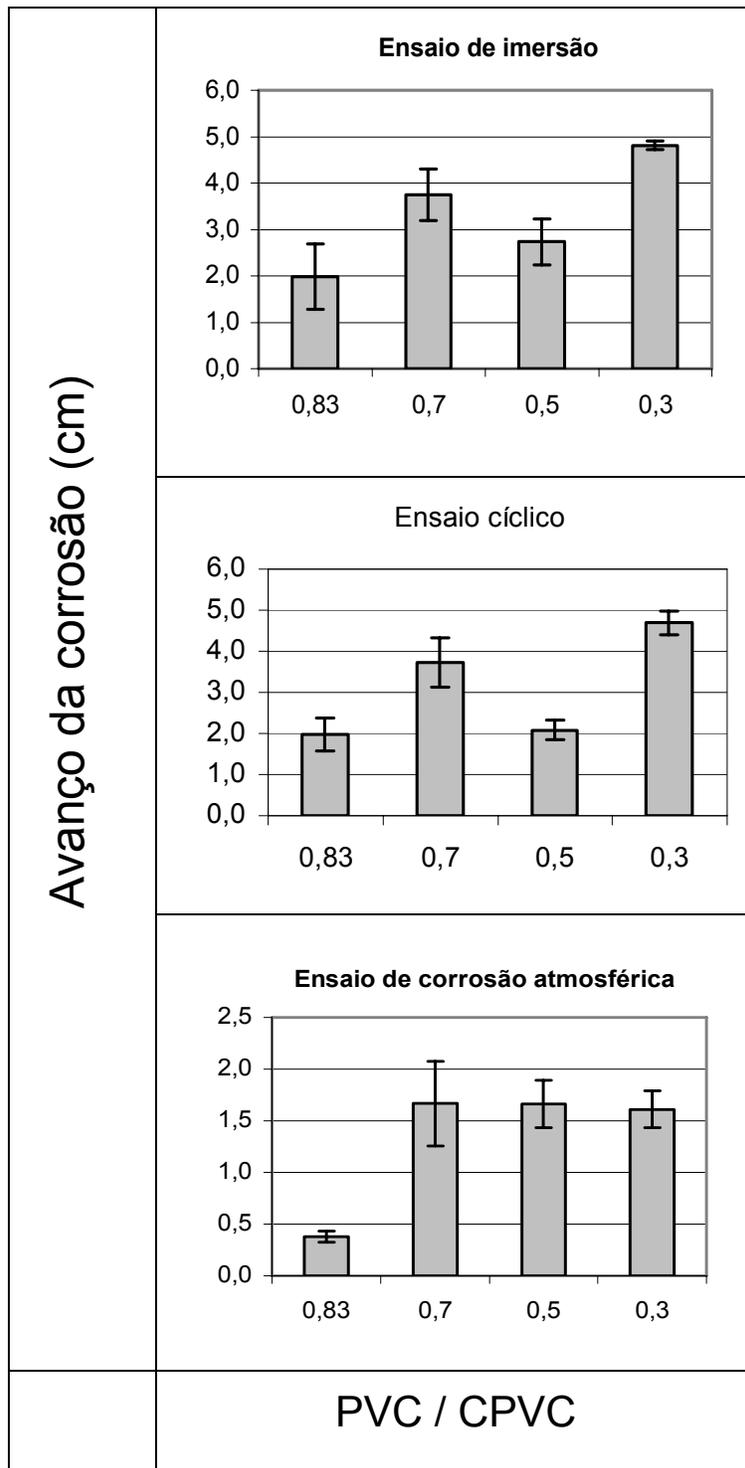


Figura 18: Avanço da corrosão a partir da incisão nos ensaios de corrosão em tintas com diferentes  $\Lambda$ .

#### IV – 1.2 – Descolamento catódico.

Resultados do ensaio de descolamento catódico realizado segundo a norma ASTM G8 [10] são mostrados na figura 19. Essa figura apresenta a área descolada (eixo vertical) em função das diferentes  $\Lambda$  das tintas (eixo horizontal). Verifica-se que o aumento de  $\Lambda$  diminui o descolamento da tinta. Com efeito, a área descolada da tinta com  $\Lambda=0,3$  foi maior que 14000 mm<sup>2</sup> desde o primeiro mês de ensaio. Por outro lado, a tinta com  $\Lambda=0,83$  teve área descolada de aproximadamente 2000 mm<sup>2</sup> mesmo após 3 meses de ensaio. A exceção foi a tinta com  $\Lambda=0,5$  para 1 e 2 meses de ensaio, cujo desempenho foi melhor que o da tinta com  $\Lambda=0,7$ .

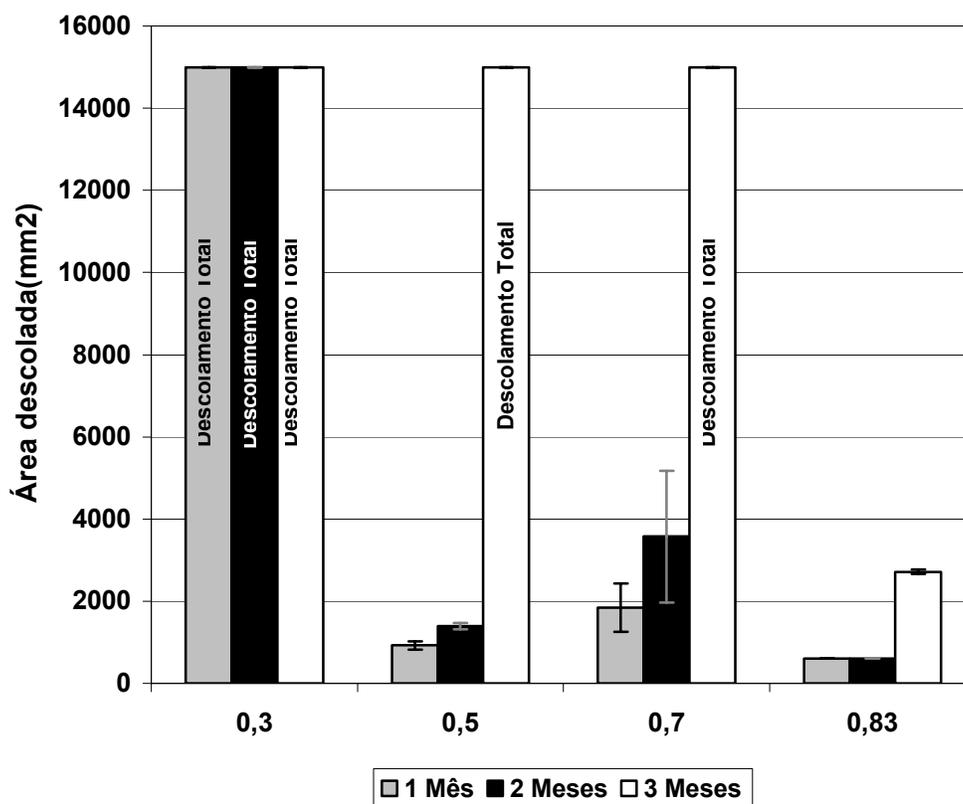


Figura 19: Ensaio de descolamento catódico em tintas com diferentes PVC.

Conforme os resultados mostrados até agora, verifica-se que o aumento do PVC diminuiu a delaminação nos ensaios de corrosão e no ensaio de descolamento catódico.

#### IV – 1.3 – Permeabilidade ao vapor d'água.

A figura 20 apresenta os resultados obtidos no ensaio de permeabilidade ao vapor d'água conforme a perda de massa das células de permeabilidade em função do tempo de ensaio para tintas com diferentes  $\Lambda$ .

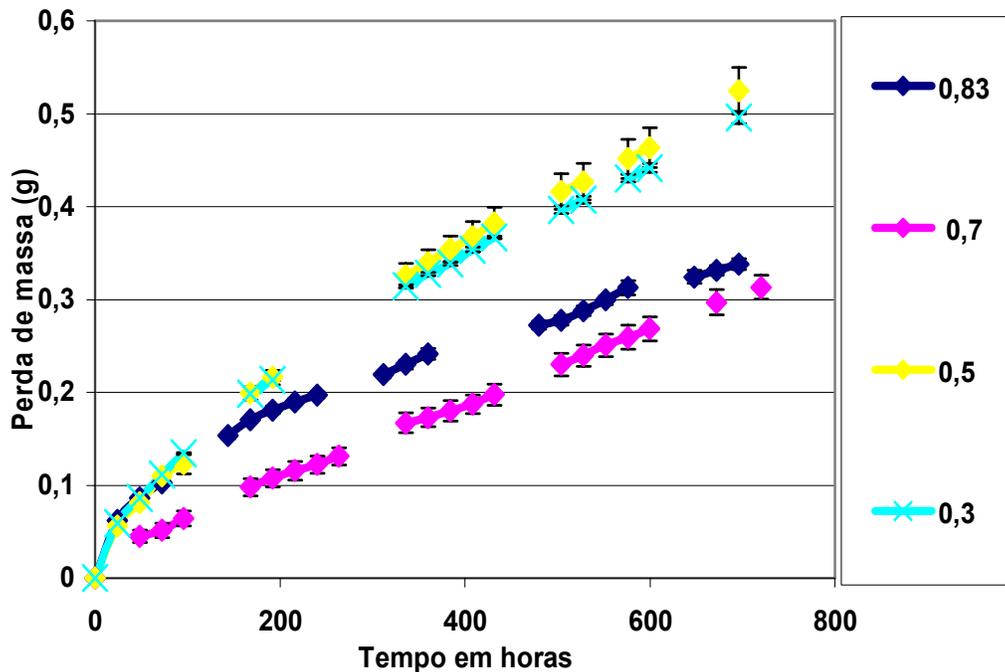


Figura 20: Ensaio de permeabilidade para filmes livres das tintas com diferentes  $\Lambda$ . Amostras em triplicata.

De acordo com os resultados mostrados acima não foi possível estabelecer nenhuma relação direta do PVC com as propriedades de barreira ao vapor d'água. A falta de homogeneidade nos filmes livres obtidos em tintas com diferentes  $\Lambda$ , é a provável explicação para tal resultado. Especificamente, foi muito difícil obter filmes com aspecto homogêneo no caso das tintas com  $\Lambda=0,3$  e  $0,5$ . Provavelmente, devido a este problema, as permeabilidades encontradas para essas tintas foram maiores que as demais, quando é fato sabido que a diminuição de  $\Lambda$  implica em diminuição da permeabilidade, sempre que este for o único parâmetro modificado na formulação.

As medidas de impedância também foram feitas com o objetivo de verificar as propriedades de barreira e serão agora apresentadas.

#### **IV – 1.4 – Impedância**

A figura 21 mostra a impedância inicial de cada tinta, medida após 24 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%. Verifica-se que os diagramas se caracterizam por um único arco capacitivo com limite indefinido na faixa de baixas frequências. Na figura 22 estão diagramas representativos do comportamento das amostras submetidas ao ensaio de imersão total em NaCl 3,5%. Observa-se que, embora as impedâncias tenham diminuído com o tempo, os diagramas permanecem com um único arco sem limites bem definidos em baixas frequências. As medidas de impedância obtidas nos ensaios cíclico e corrosão atmosférica são semelhantes às apresentadas na figura 22, ou seja, se caracterizam por um único arco capacitivo.

Na figura 23 estão valores de resistência e capacitância para corpos de prova expostos aos os ensaios de corrosão. Como na grande maioria dos casos os arcos não tinham limites bem definidos em baixa frequência, adotou-se o seguinte critério para calcular as resistências e capacitâncias:

Resistência – a partir dos pontos de máximo dos diagramas determinava-se a componente resistiva da impedância e multiplicava-se esse valor por dois. Para os diagramas que não apresentaram ponto de máximo definido considerou-se que o último ponto do diagrama correspondia ao máximo do arco, determinou-se a componente resistiva da impedância neste ponto e multiplicou-se esse valor por dois.

Capacitância – utilizou-se a seguinte fórmula:

$$C = \frac{1}{2\pi f \max R}, \text{ onde } f_{\max} \text{ é a frequência do ponto considerado como máximo do}$$

diagrama e R é a resistência calculada.

Esse método foi adotado somente para fins comparativos.

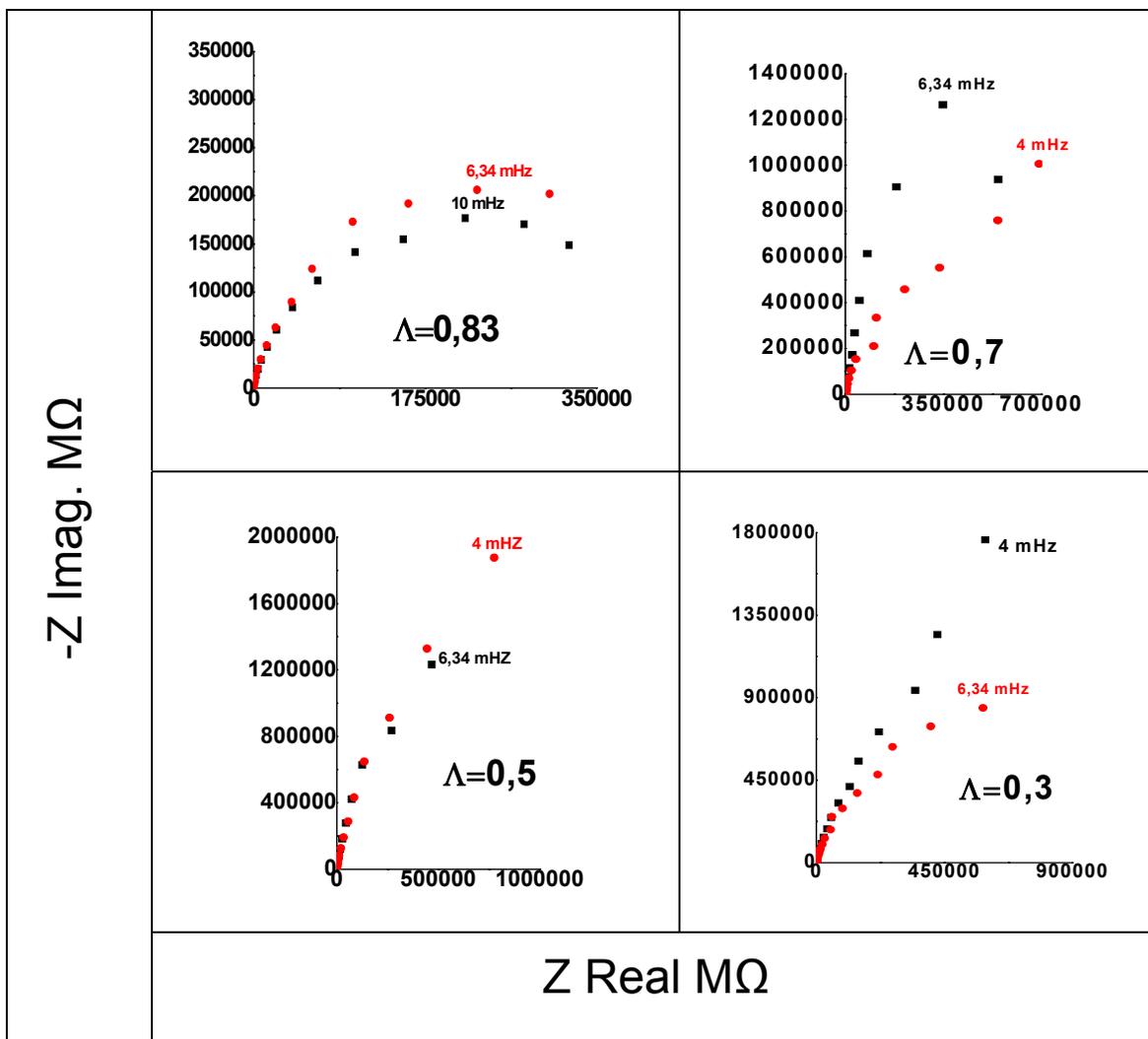


Figura 21: Impedância inicial dos corpos de prova com  $\Lambda$  0.83, 0.7, 0.5 e 0.3.

Amostras em duplicata

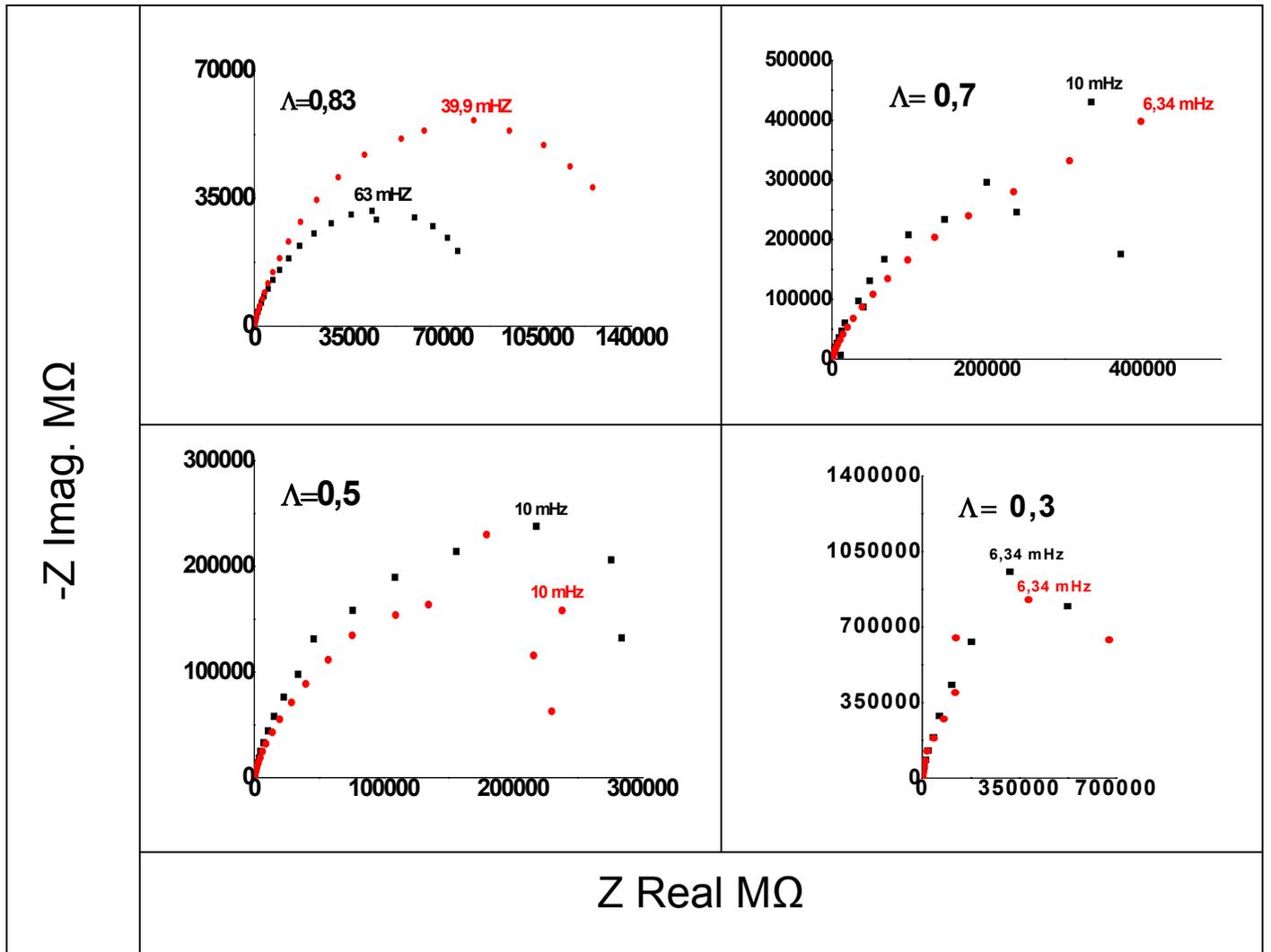
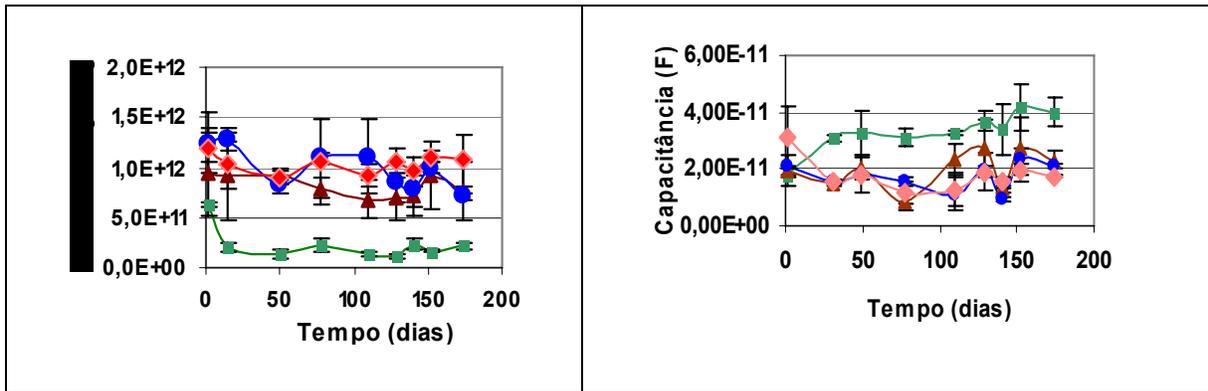


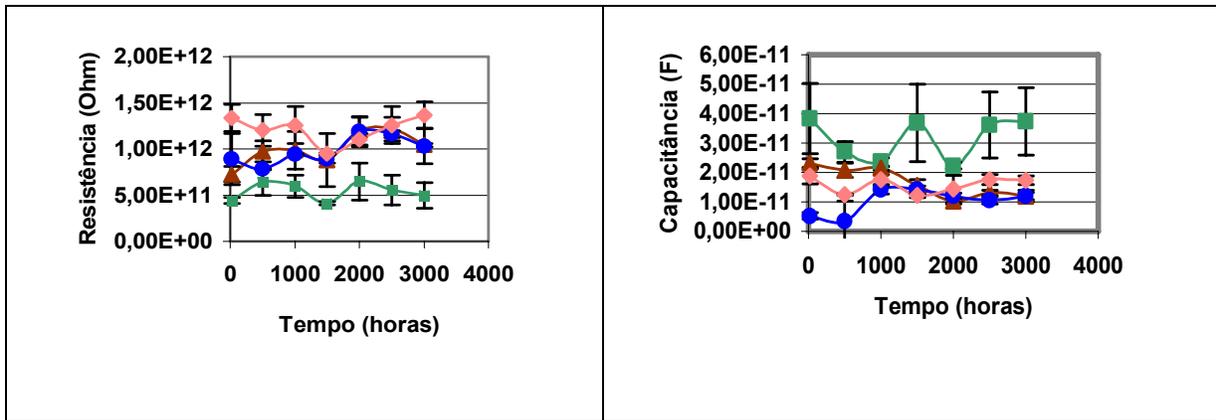
Figura 22: Impedância dos corpos de prova ao final do ensaio de imersão total.

Amostras em duplicata.

### ENSAIO DE IMERSÃO



### ENSAIO CÍCLICO



### CORROSÃO ATMOSFÉRICA

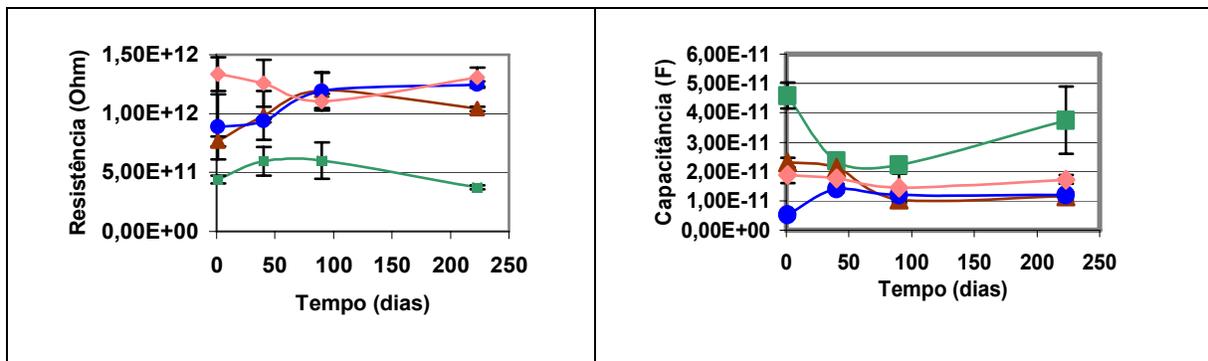


Figura 23: Variações de resistência e capacitância das amostras submetidas aos ensaios de corrosão.

De acordo com as figuras acima observa-se que a tinta com  $\Lambda$  0,83 apresenta os menores valores de resistência, e os maiores valores de capacitância. A partir deste resultado pode-se concluir que esta tinta apresenta menor propriedade de barreira. A tinta com  $\Lambda$  0,3 apresentou na maioria dos diagramas os maiores valores de resistência, e os valores de capacitância foram muito próximos das tintas com  $\Lambda$  0,7 e 0,5. Considerando os valores de resistência obtidos conclui-se que a tinta com  $\Lambda$  0,3 é a que possui a melhor propriedade de barreira. Não foi possível diferenciar as propriedades de barreira das tintas com  $\Lambda$  0,7 e 0,5, pois, os valores de resistência e capacitância obtidos foram muito próximos.

A tinta com  $\Lambda$  mais alto, que possui a pior propriedade de barreira, foi a que teve melhor desempenho nos ensaios de corrosão e no ensaio de descolamento catódico. A partir dos resultados mostrados pode-se concluir que, na presença de falhas, quanto maior o  $\Lambda$  da tinta menor será a delaminação da mesma. Margarit em sua tese de doutorado [2] verificou que revestimentos por demais isolantes eram os menos adequados para atuar junto à proteção catódica, pois apresentavam as maiores taxas de delaminação. Esses resultados são coerentes com a presente tese de mestrado.

Ainda assim resta uma pergunta: Por que as tintas com baixo PVC sofrem maior delaminação?

Na medida em que o PVC da tinta aumenta a aderência também aumenta [13]. Com o objetivo de confirmar esta hipótese, a seguir serão apresentados os resultados de medidas de aderência após os ensaios de corrosão.

#### **IV – 1.5 – Ensaio de aderência**

A figura 24 mostra medidas de aderência para amostras com diferentes  $\Lambda$  expostas aos ensaios de corrosão.

Todas as falhas encontradas nos corpos de prova foram 100 % coesivas na tinta, apenas uma amostra da tinta com  $\Lambda$  0,3 apresentou uma pequena falha adesiva (em torno de 10% da área do carretel).

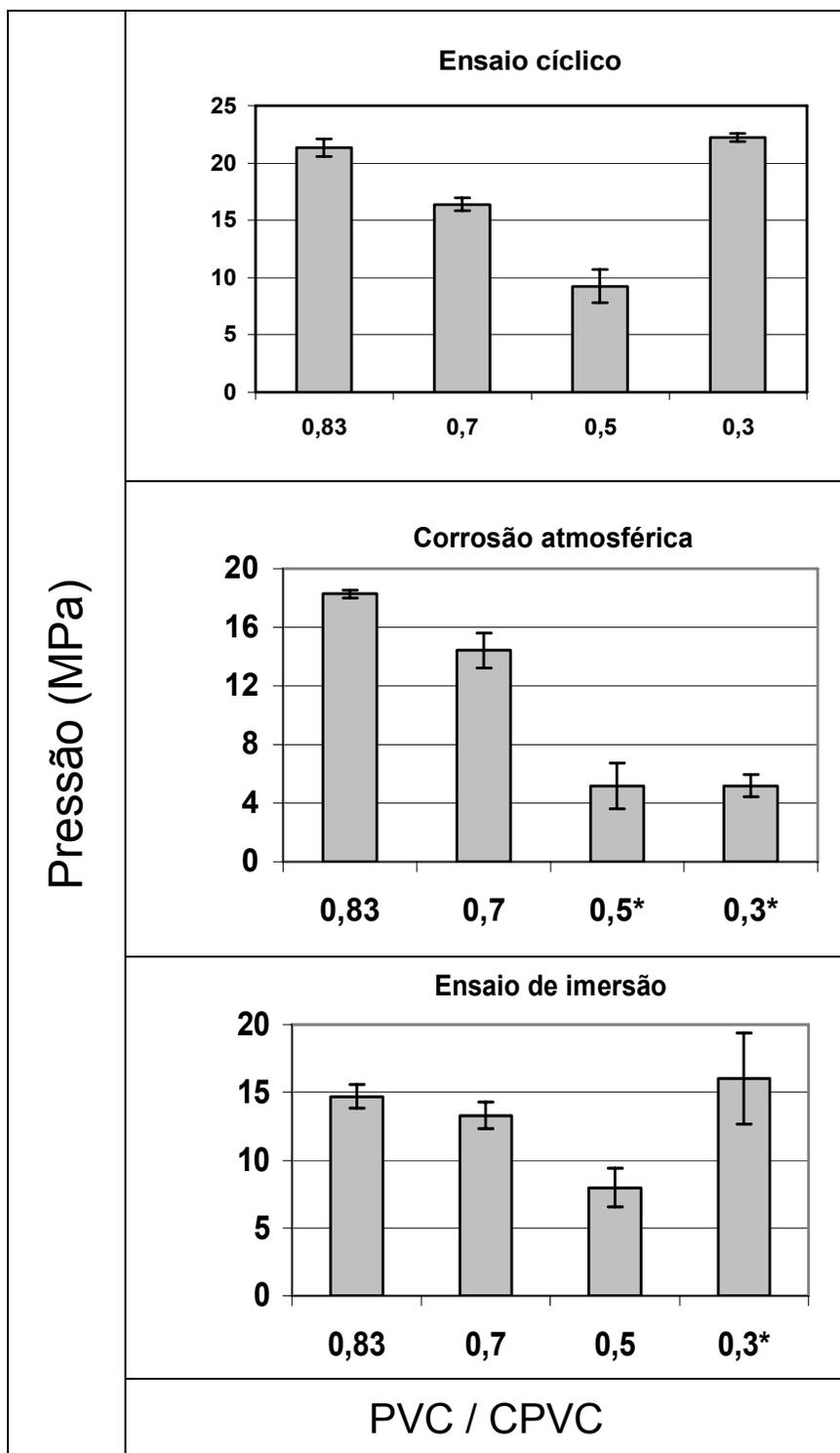


Figura 24: Ensaio de aderência para corpos de prova expostos aos ensaios de corrosão.

As tintas com  $\Lambda$  0,5 e 0,3 no ensaio de corrosão atmosférica e a tinta com  $\Lambda$  0,3 no ensaio de imersão, apresentaram falha na cola, portanto nenhuma informação pôde ser obtida nesses casos.

A partir destes resultados pode-se concluir que a aderência das tintas utilizadas neste trabalho é maior que a coesão das mesmas, assim nenhum efeito do PVC sobre a aderência pôde ser deduzido.

Segundo a literatura [13] a aderência é inversamente proporcional à coesão. Tintas com baixo PVC possuem grande quantidade de resina e conseqüentemente com a diminuição do PVC aumenta-se o número de ligações poliméricas favorecendo a coesão do filme de tinta e diminuindo sua aderência. No entanto, no presente estudo a tinta com  $\Lambda$  0,83 é aquela que apresenta as maiores forças de ruptura comparativamente àquelas de  $\Lambda$  menor onde foi possível fazer a medida.

Em resumo, analisando os resultados para os ensaios de corrosão e no ensaio de descolamento catódico conclui-se que o aumento do PVC diminui a delaminação. Se a aderência é a única responsável para tal fato, a presente tese não apresenta resultados conclusivos. Outra possibilidade que pode complementar o efeito da aderência é o efeito barreira da película de tinta. Quanto menor o PVC, melhor o efeito barreira. Com isso, produtos das reações anódicas e catódicas ficariam retidos na interface metal / tinta, facilitando a delaminação. Infelizmente, não foi possível obter filmes livres de qualidade para ensaios de permeabilidade ao vapor d'água. Contudo medidas de impedância mostraram que ao maior PVC estava associada a pior propriedade de barreira. Nesse contexto, a seguir avaliam-se o efeito da introdução de 5% de Al metálico as formulações. Por se tratar de um pigmento lamelar ele contribuiria para melhorar as propriedades de barreira de cada tinta. Se isso realmente acontece e seus efeitos sobre a delaminação, serão avaliados a seguir.

## **IV – 2 EFEITO DO ALUMÍNIO NA DELAMINAÇÃO.**

### **IV – 2.1 – Delaminação nos ensaios de corrosão.**

A figura 25 mostra os valores médios, obtidos a partir de medidas feitas em triplicata, do avanço da corrosão em torno do risco nos seguintes ensaios: imersão, cíclico e corrosão atmosférica. Conforme verificado na figura 25 as tintas com alumínio foram as que apresentaram melhor desempenho, ou seja, às tintas com Al exibiram os menores avanços da corrosão. A única exceção foi a tinta 0,5 com alumínio cujo desempenho foi inferior ao da tinta 0,5 sem Al.

Na figura 26 são apresentadas fotografias das tintas após a remoção do filme delaminado. As tintas de coloração rósea (esquerda) são aquelas que possuem alumínio em sua composição, e as tintas vermelhas (à direita) são isentas de alumínio.

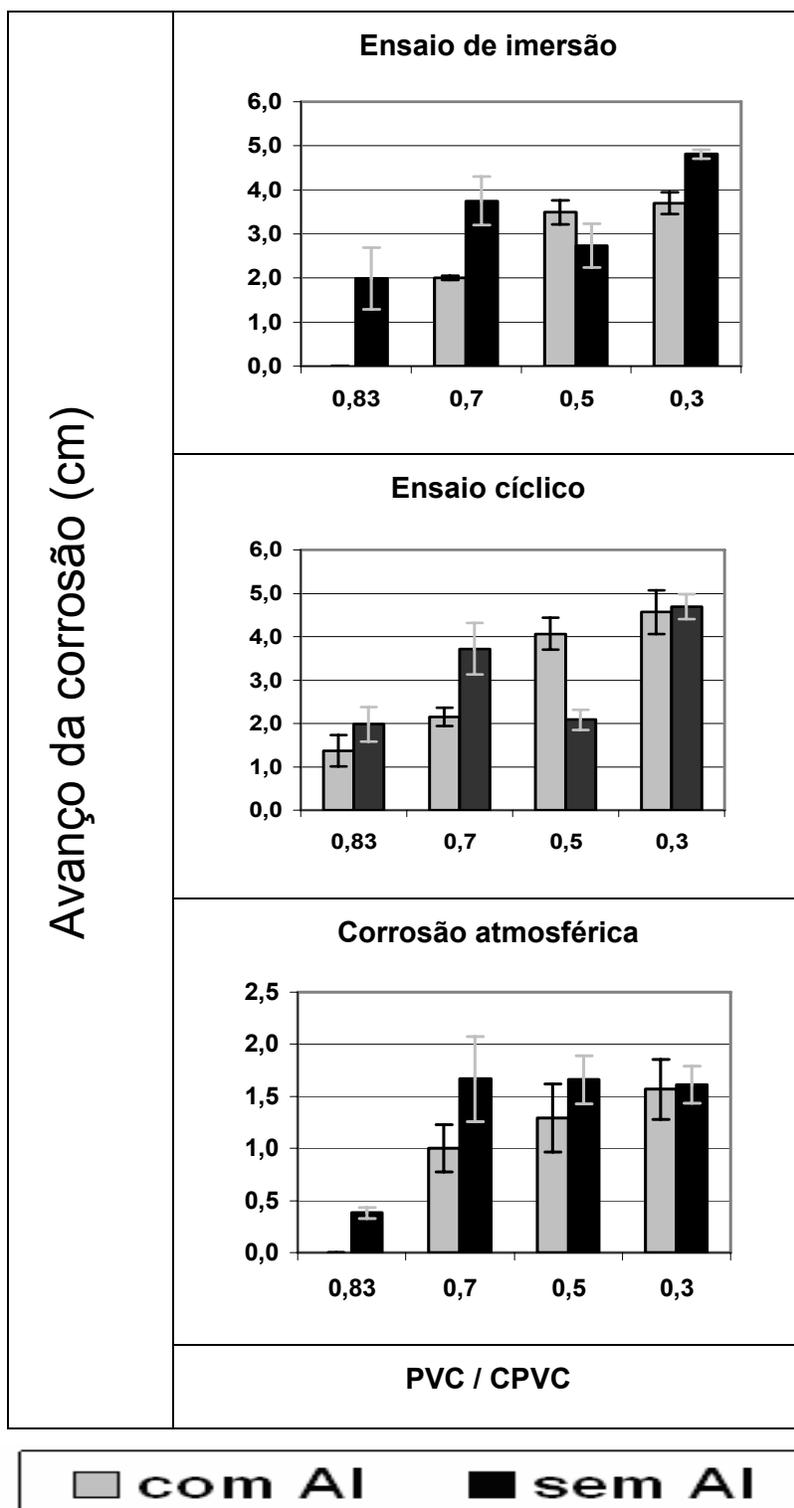


Figura 25: Avanço da corrosão em torno da incisão em tintas com e sem alumínio nos ensaios de corrosão.

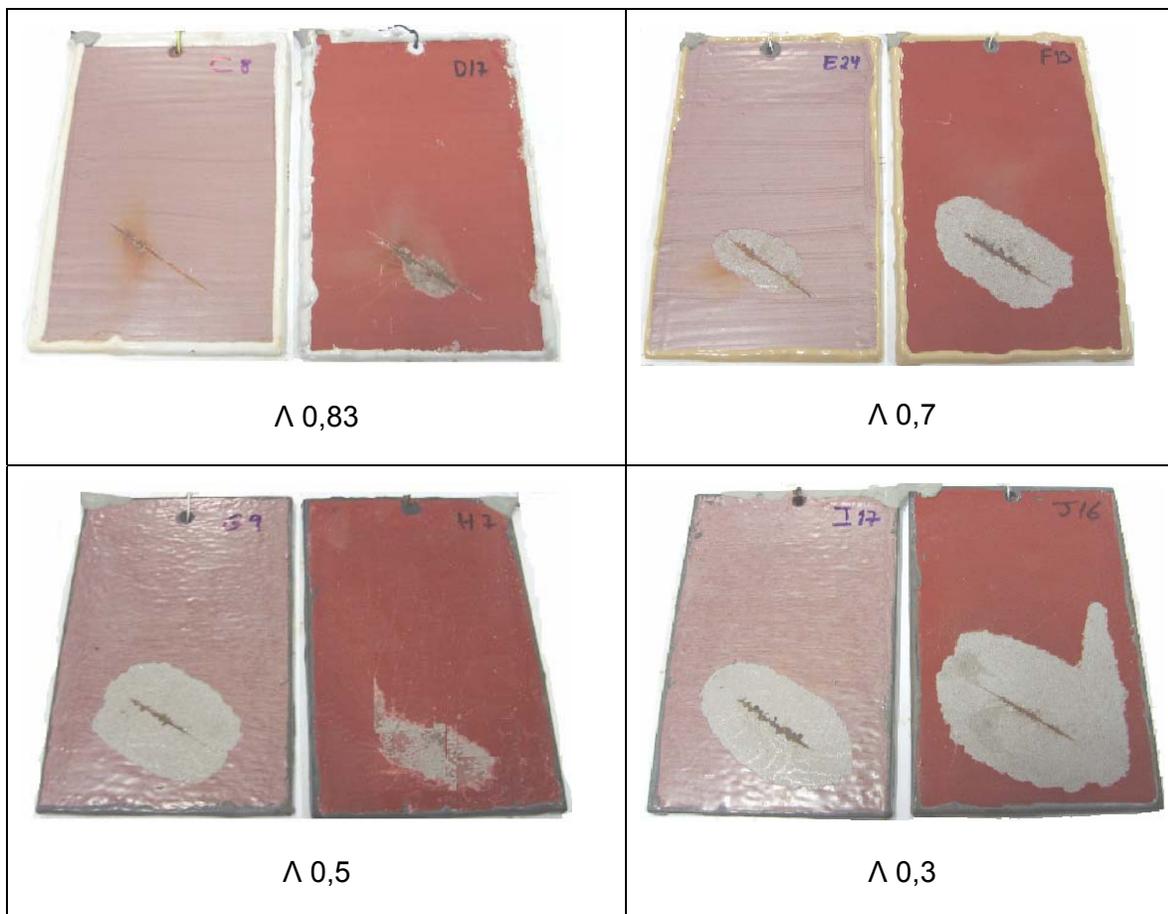


Figura 26: Corpos de prova após da remoção do filme delaminado no ensaio de imersão em NaCl 3,5%.

#### IV – 2.2 – Descolamento catódico.

Assim como nos ensaios de corrosão, os resultados encontrados para delaminação com corrente catódica mostram que o alumínio diminui a delaminação. A mesma exceção foi encontrada para a tinta com  $\Lambda$  0,5. A figura 27 apresenta os resultados do ensaio de descolamento catódico para tintas com o mesmo  $\Lambda$  com e sem alumínio. Fotografias das amostras delaminadas podem ser visualizadas na figura 28.

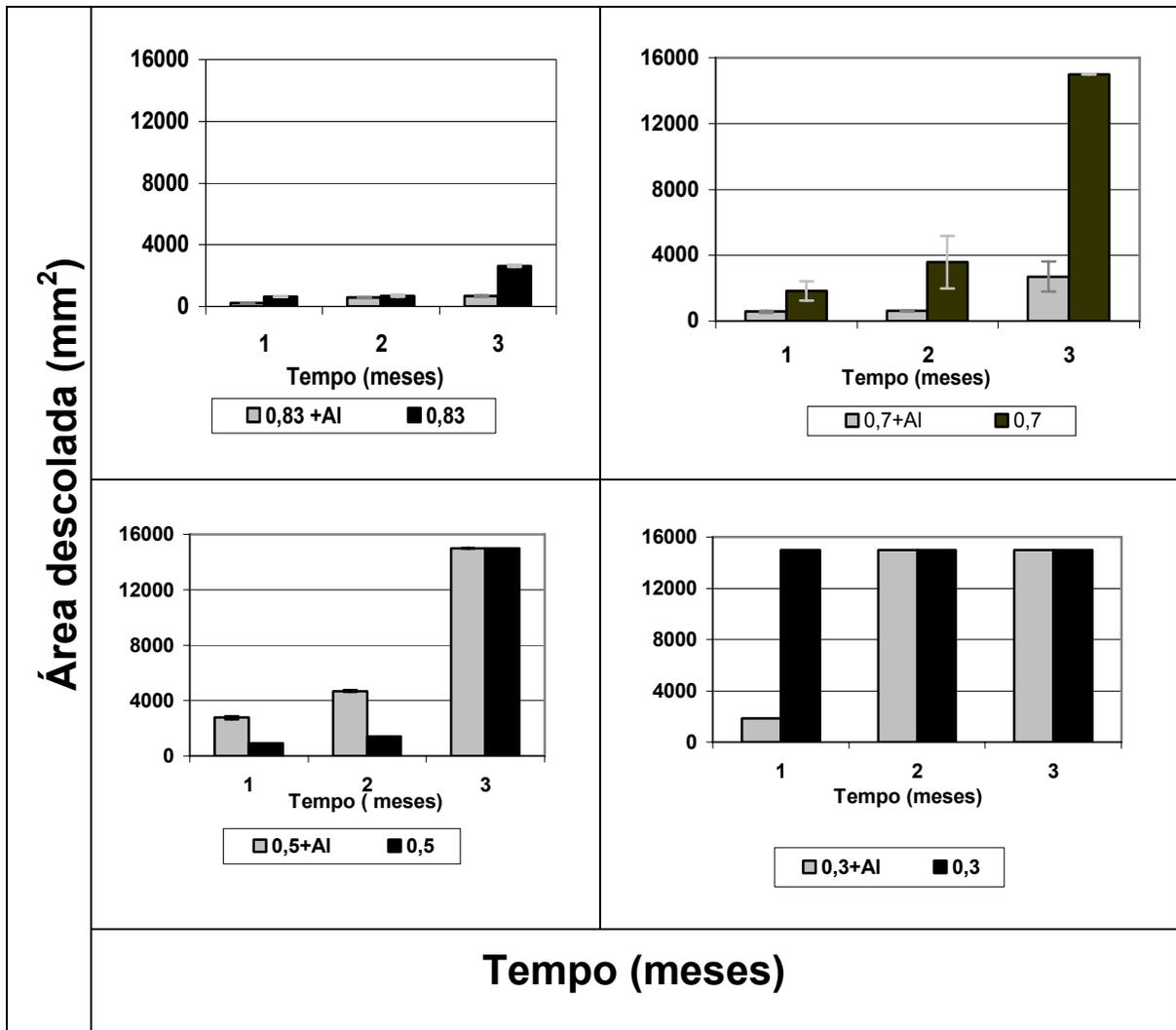


Figura 27: Descolamento catódico em tintas de mesmo PVC com e sem alumínio.

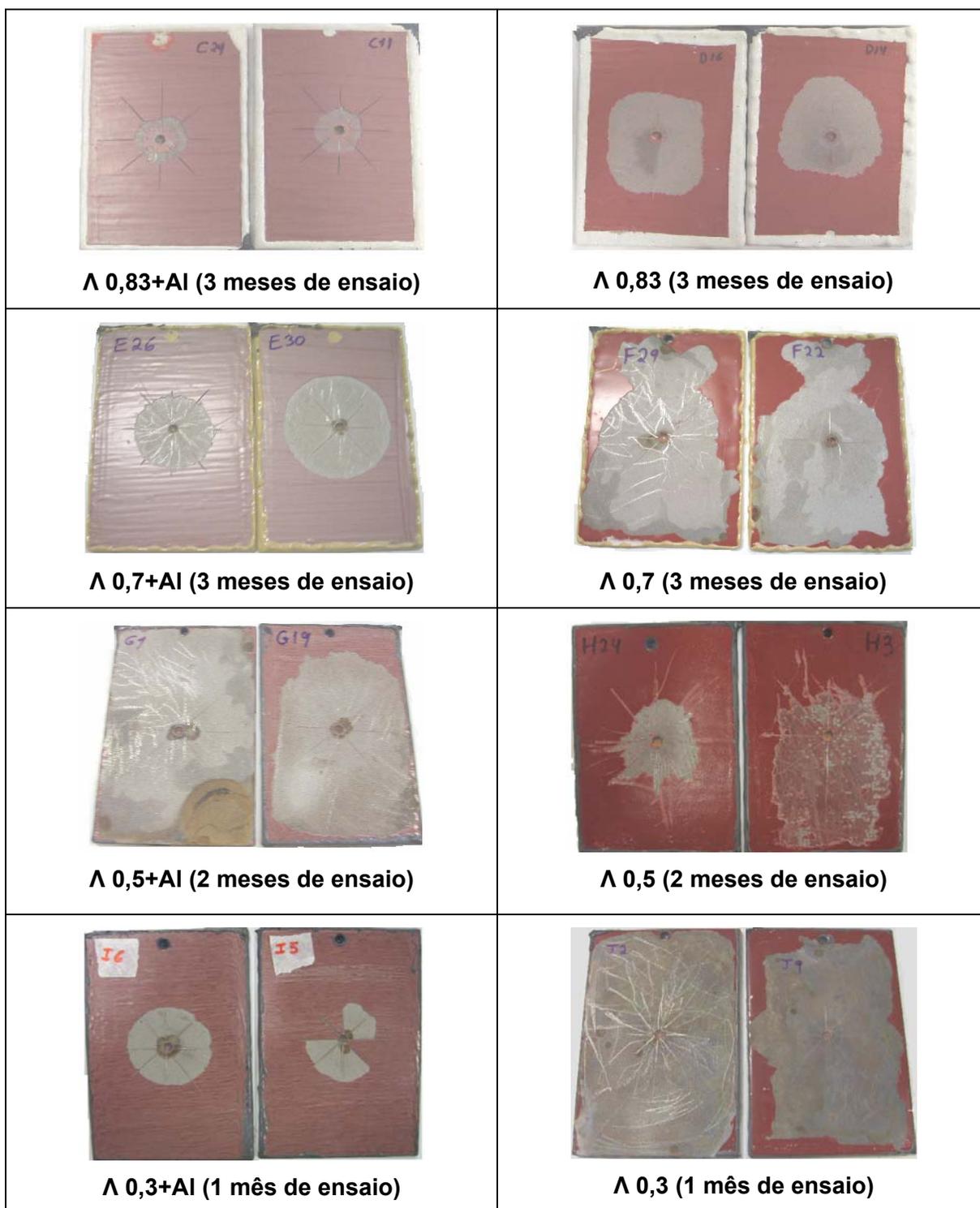


Figura 28: Aspecto visual dos corpos de prova após o ensaio de descolamento catódico.

Analisando os resultados obtidos nos ensaio constata-se que o alumínio melhora o desempenho das tintas.

Com o objetivo de explicar o mecanismo de ação do alumínio outros ensaios foram realizados e serão apresentados a seguir.

#### **IV – 2.3 – Impedância**

As figuras 29, 30 e 31 mostram os valores médios das resistências e capacitâncias, obtidas a partir dos diagramas de impedância nos ensaios de corrosão comparando as tintas com e sem alumínio.

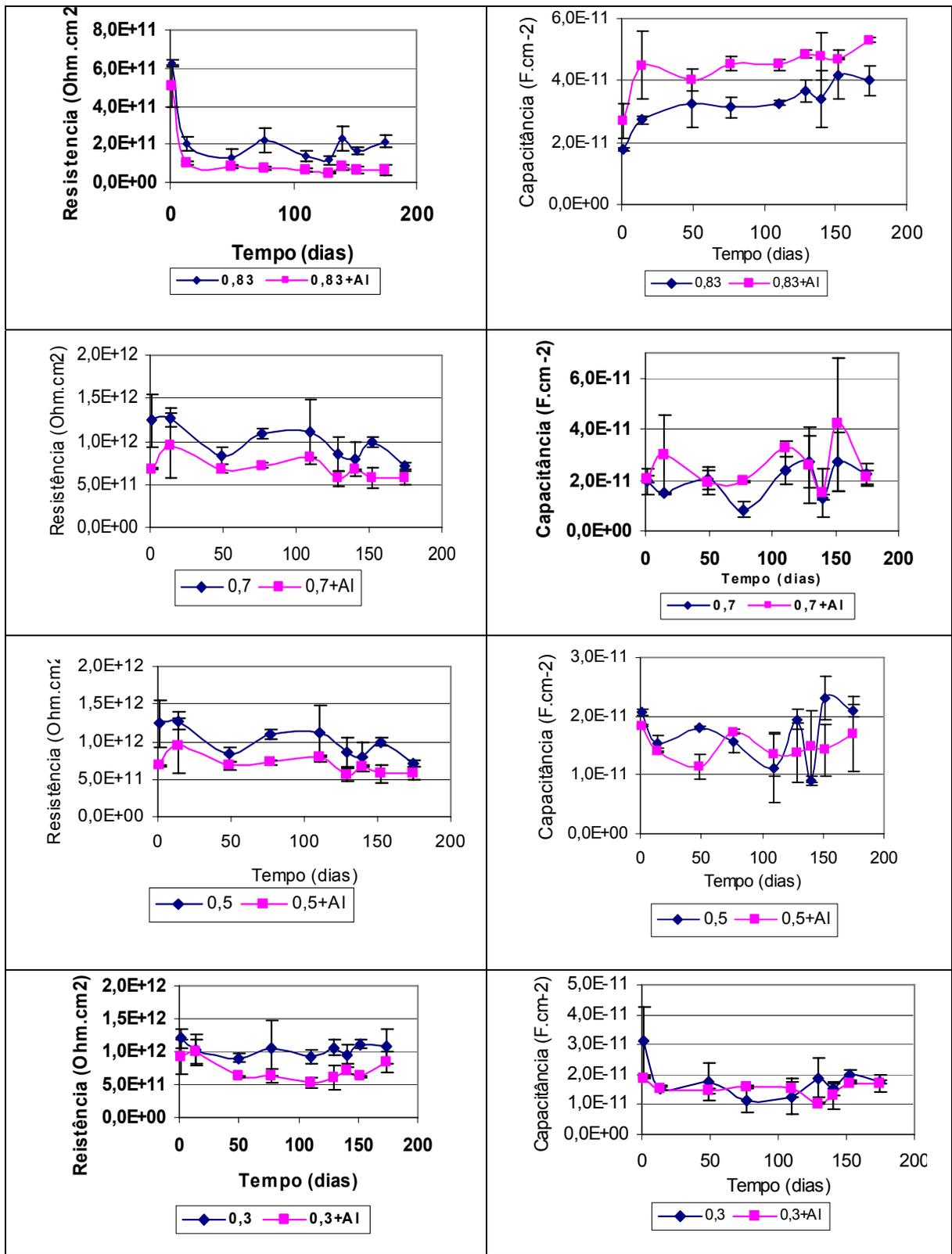


Figura 29: Valores de resistência e capacitância para corpos de prova expostos ao ensaio de imersão. Amostras em duplicata.

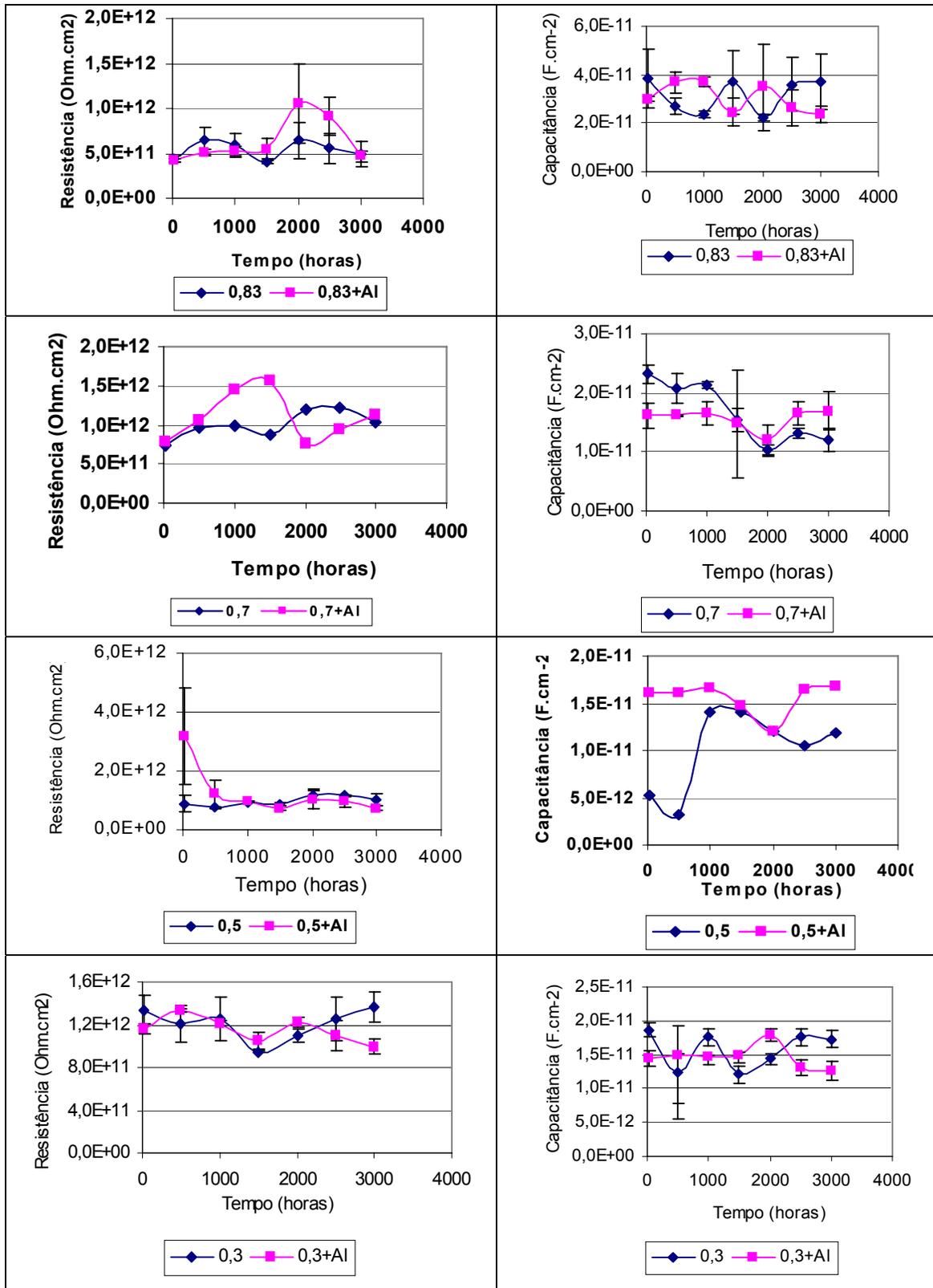


Figura 30: Valores de resistência e capacitância para corpos de prova expostos ao ensaio cíclico. Amostras em duplicata.

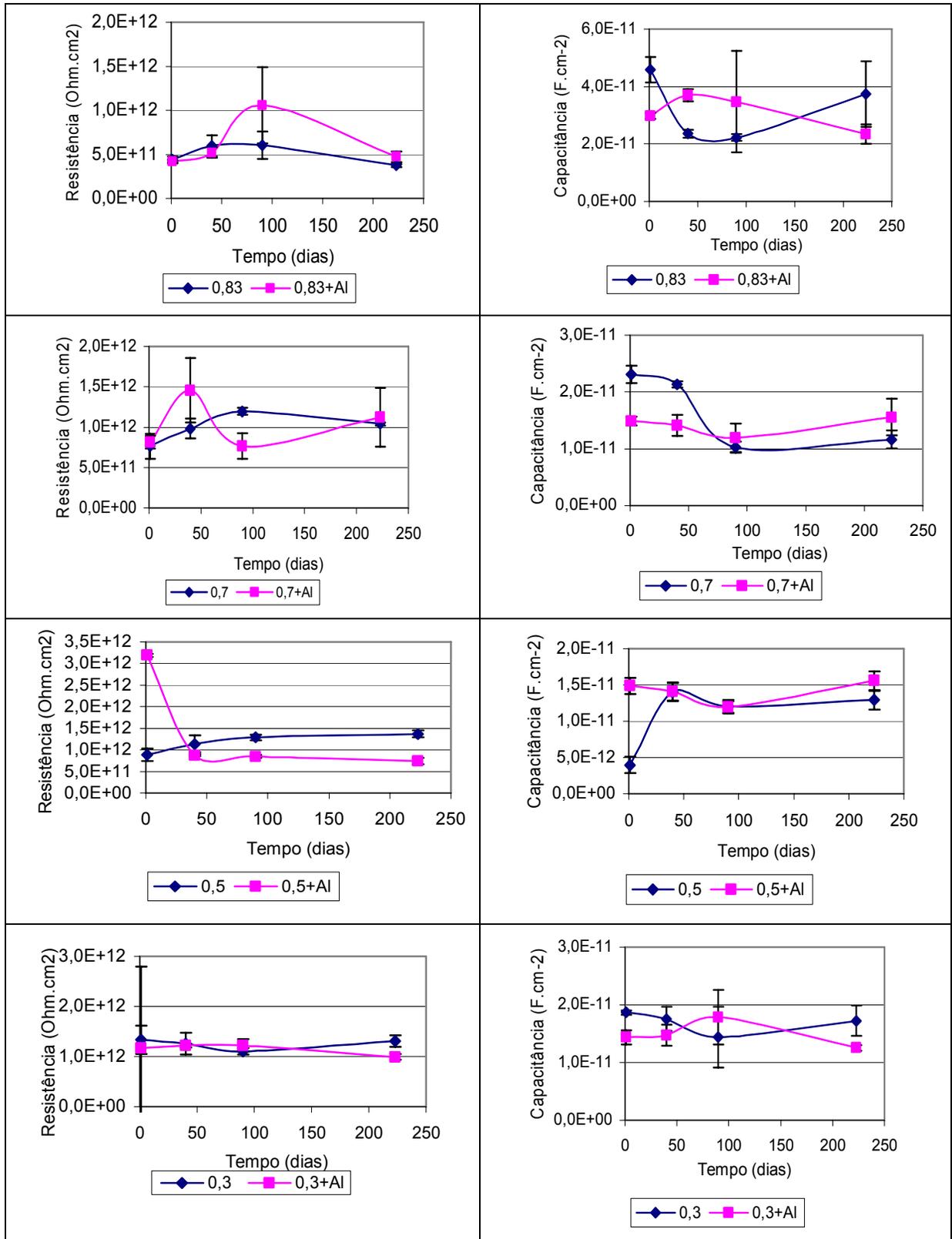


Figura 31: Valores de resistência e capacitância para corpos de prova expostos ao ensaio de corrosão atmosférica. Amostras em duplicata.

Os valores de capacitância para tintas com e sem alumínio não apresentam diferença significativa. O mesmo acontece para as resistências. Somente nos ensaios de imersão é que os valores de resistência das tintas com alumínio são inferiores aos das tintas sem alumínio. Existem duas hipóteses para explicar estes resultados: i) o alumínio estaria diminuindo as propriedades de barreira da tinta; ii) o fato do alumínio ser um metal estaria aumentando a condutividade do filme de tinta.

Medidas de permeabilidade ao vapor d'água foram realizadas com o objetivo de se verificar a primeira hipótese, ou seja, se o alumínio estaria prejudicando as propriedades de barreira das tintas.

#### **IV – 2.4 – Ensaio de permeabilidade**

A figura 32 mostra os resultados obtidos no ensaio de permeabilidade ao vapor d'água. Conforme pode ser verificado no gráfico, a permeabilidade das tintas com  $\Lambda$  0,83, 0,7 e 0,5 (sem alumínio) é maior que as mesmas com alumínio. A única exceção foi a tinta com  $\Lambda$  0,3 cuja permeabilidade foi praticamente igual a da tinta com alumínio.

Houve muita dificuldade em obter filmes homogêneos para as tintas com  $\Lambda$  0,3 e 0,5. Isto prejudicou a avaliação do efeito do PVC conforme justificado anteriormente. No entanto, o efeito do alumínio pôde ser analisado porque a comparação está sendo feita entre filmes com as mesmas  $\Lambda$  e, portanto, com a mesma qualidade.

Os resultados obtidos mostram que o alumínio tende a melhorar as propriedades de barreira do filme de tinta. Portanto, as impedâncias mais baixas das tintas pigmentadas com alumínio devem-se à diminuição de resistividade pelo fato do alumínio ser um pigmento metálico.

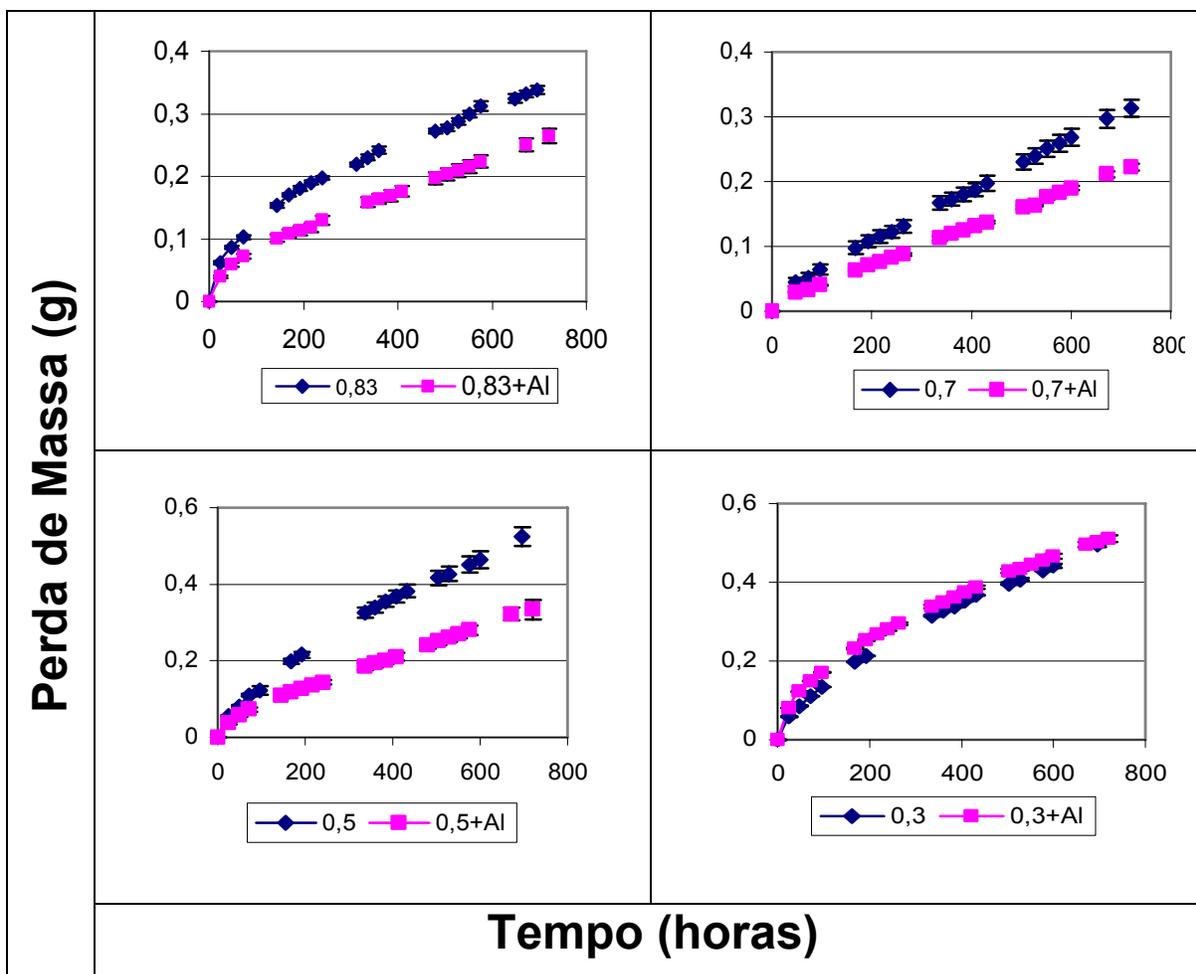


Figura 32: Permeabilidade de tintas com o mesmo  $\Lambda$  com e sem alumínio.

Esse resultado aponta uma aparente contradição entre os efeitos do PVC e do alumínio. Verificou-se que o aumento do PVC, que está associado a uma diminuição na propriedade de barreira e contribui para menores taxas de delaminação. Por outro lado, se o Al melhora as propriedades de barreira, como a sua presença poderia implicar em menores taxas de delaminação? Sendo assim, o alumínio deve apresentar outros mecanismos de ação que tentaremos evidenciar a seguir. Primeiro será verificado por medidas de potencial de circuito se o alumínio exerce proteção catódica sobre o substrato. Essas medidas serão feitas em amostras pintadas nas quais foi introduzido um risco expondo o aço base. O outro mecanismo de ação, proposto por Leidheiser [20], implica na diminuição da alcalinidade da interface metal-tinta.

#### IV – 2.5 – Medidas de potencial de circuito aberto

Medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas para verificar se existe algum efeito catódico exercido pelo alumínio. Os gráficos da figura 33 mostram potenciais de circuito aberto mais negativos para as tintas pigmentadas com alumínio. As diferenças de potencial são menores que 20mV, ou seja, o efeito catódico é muito sutil. Pode-se observar também que à medida que diminui o  $\Lambda$  da tinta esta polarização diminui, fato este explicado pelo aumento da resistividade do filme, deixando o alumínio menos “disponível” para polarizar catodicamente o substrato.

Na figura 34 estão as medidas de potenciais para tintas pigmentadas com flocos de vidro. Nesse caso nenhum efeito catódico é esperado, efetivamente não há separação entre as curvas.

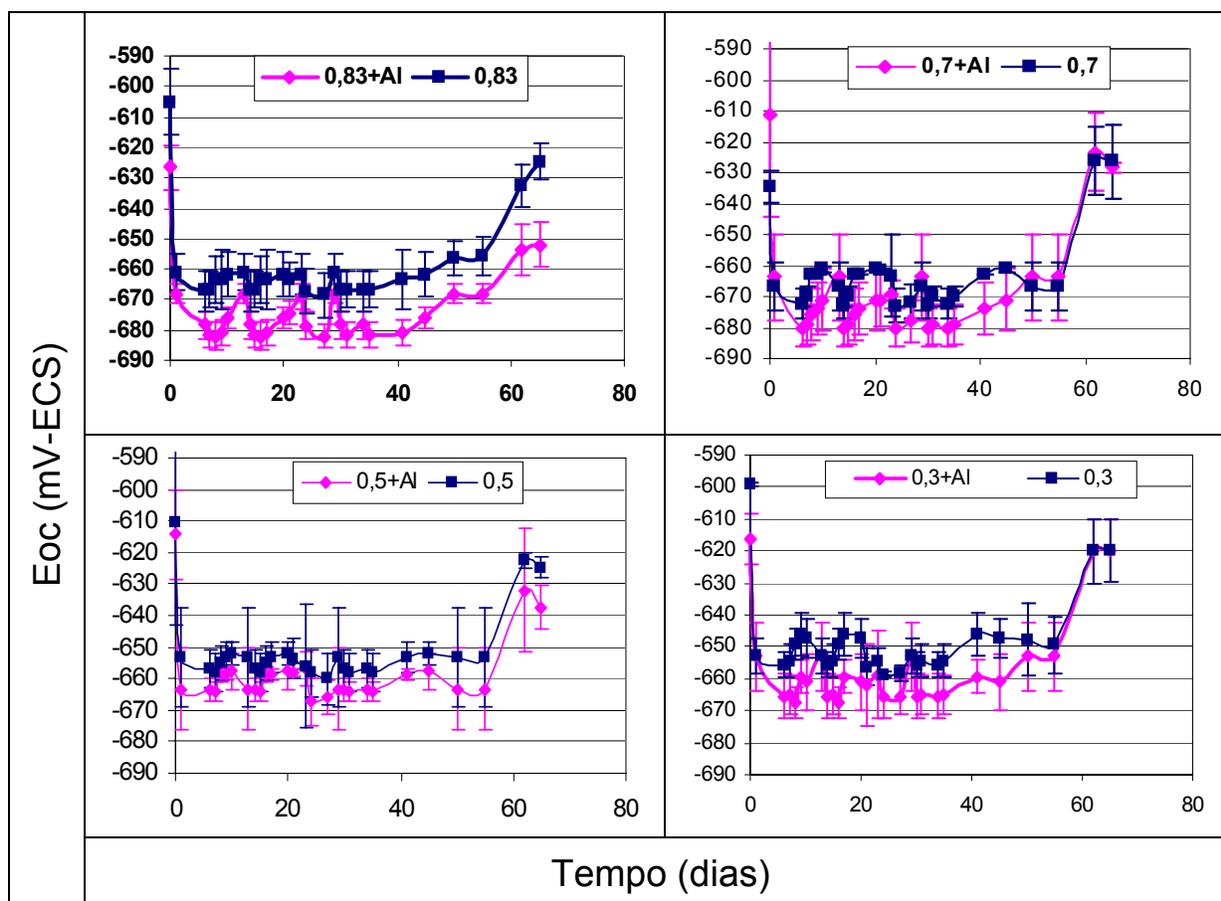


Figura 33: Medidas de potencial de circuito aberto em tintas de mesmo PVC com e sem alumínio.

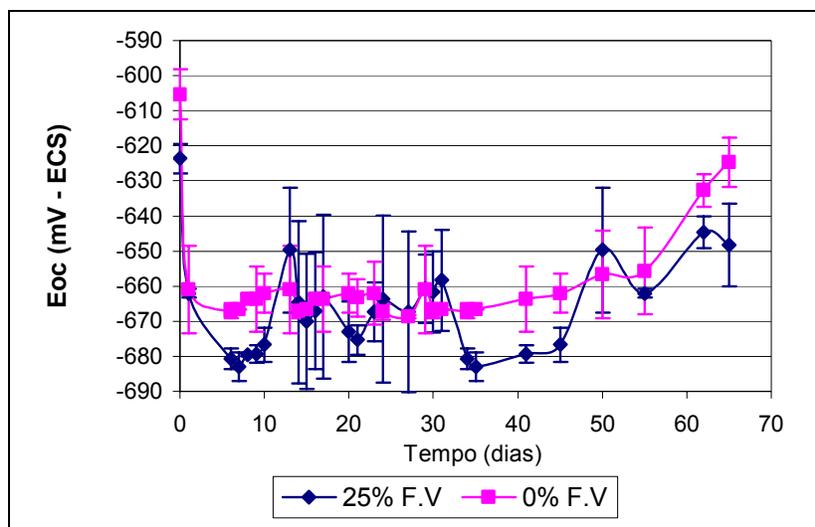


Figura 34: Medidas de potencial de circuito aberto em tintas com flocos de vidro.

#### IV – 2.6 – Diminuição da alcalinidade

A diminuição da alcalinidade na interface metal / tinta devido à presença do alumínio, foi verificada indiretamente. Em células de dois compartimentos, colocou-se de um lado uma solução de NaOH com pH 10. Do outro lado, colocou-se água bidestilada. Os dois compartimentos foram separados por filmes da tinta de  $\Lambda$  igual a 0,83 com e sem alumínio. O aumento da condutividade no compartimento de água foi monitorado com um condutivímetro. Esse aumento pode ser explicado pela reação do alumínio com as hidroxilas, liberando  $AlO^{-2}$  para a solução e/ou pela permeação de  $OH^{-}$  através dos filmes.

Os resultados obtidos são apresentados na figura 35. Verifica-se que no caso da tinta com alumínio a condutividade aumenta mais rapidamente. O deslocamento do alumínio metálico do filme de tinta provavelmente deixa vazios na película que tornam a tinta mais permeável, justificando o aumento da condutividade nesses filmes.

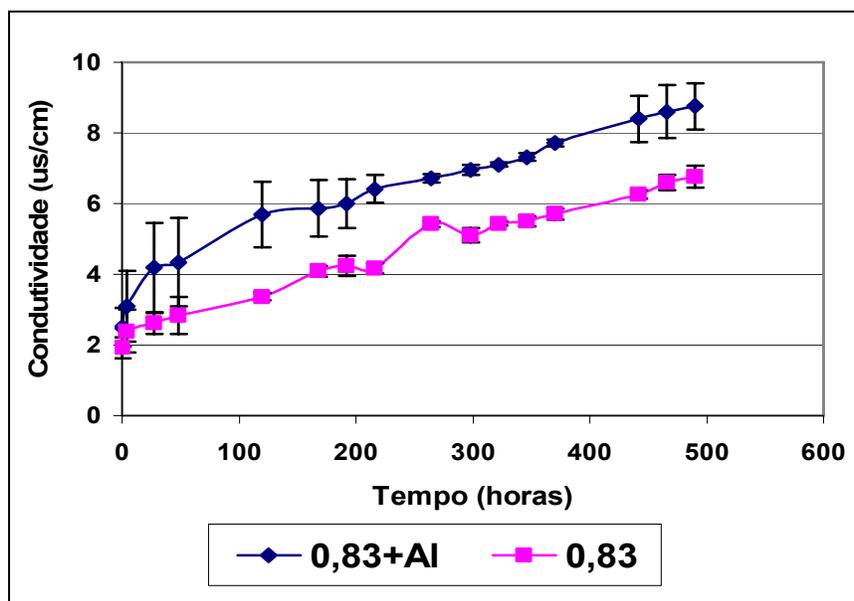


Figura 35: Ensaio de condutividade realizado com filmes livres das tintas com  $\Lambda$  igual a 0,83 com e sem alumínio.

Na figura 36 são apresentadas fotografias tiradas após três meses no ensaio de descolamento catódico da tinta com  $\Lambda$  0,83 com alumínio. Observa-se que próximo ao furo, região onde ocorre a reação catódica, a cor da tinta muda de rosa para vermelho. A cor das tintas sem alumínio é vermelha, indicando que naquela região próxima ao furo (região mais alcalina) houve realmente o consumo de alumínio.



Figura 36: Aspecto visual da tinta com  $\Lambda$  0,83 com alumínio retirado após três meses no ensaio de descolamento catódico. Amostras em duplicata.

O experimento realizado por Knudsen [21-22] foi repetido na presente tese. Tintas com e sem alumínio foram aplicadas conforme as combinações de demãos apresentadas na tabela 3. Essas amostras foram submetidas ao ensaio de descolamento catódico e os resultados são apresentados na figura 37. Os esquemas onde o alumínio foi aplicado na primeira demão (C+D e C) foram os que apresentaram os melhores resultados. Coerente com os obtidos por Knudsen [21-22], verifica-se que as tintas com alumínio devem ser aplicadas diretamente no substrato metálico, pois só assim é que elas contribuem para menores taxas de delaminação.

Tabela 3: Esquemas de pintura aplicados em duas demãos

	<b>C + D</b>	<b>D + C</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>1º Demão</b>	0,83+Al	0,83	0,83+Al	0,83
<b>2º Demão</b>	0,83	0,83+Al	0,83+Al	0,83

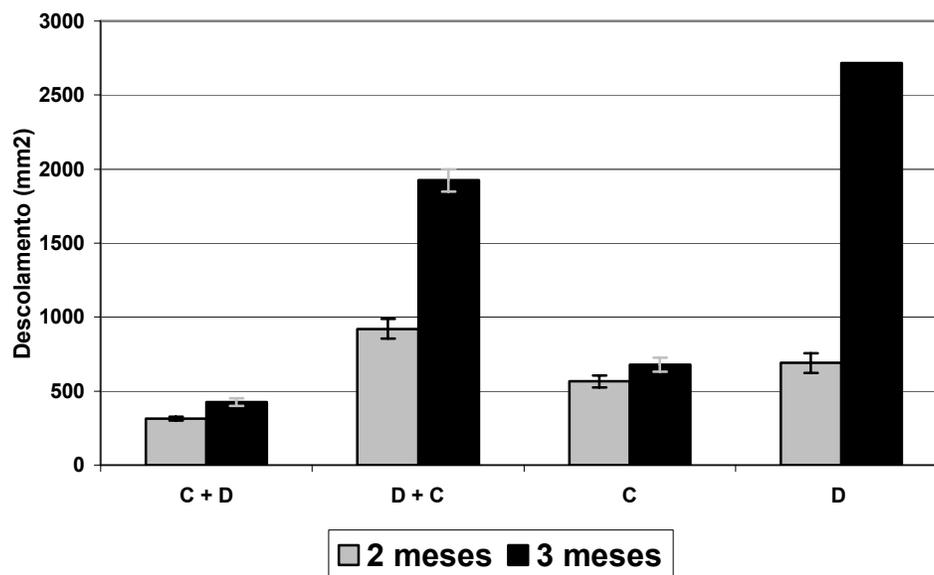


Figura 37: Ensaio de descolamento catódico para tinta com  $\Lambda$  igual a 0,83 com e sem alumínio, aplicado em diferentes combinações.

## **IV – 3 EFEITO DOS FLOCOS DE VIDRO NA DELAMINAÇÃO.**

### **IV – 3.1 – Delaminação nos ensaios de corrosão.**

No caso das tintas pigmentadas com flocos de vidro, não houve avanço de corrosão em torno do risco em nenhum dos ensaios de corrosão. Não foi possível remover as tintas para verificar a corrosão por baixo do filme, pois as mesmas se encontravam muito aderidas ao substrato.

Após o término dos ensaios de corrosão foram realizadas medidas de aderência e os resultados estão apresentados na figura 38.

Em todos os casos as falhas foram 100% coesivas. Comparando-se os resultados, que estão na figura 38, tinta com  $\Lambda$  0,83 sem flocos de vidro (0% flocos de vidro) com as demais, deduz-se que a introdução dos flocos comprometeu a coesão do revestimento. Com efeito, as forças associadas à ruptura da tinta sem flocos estão em torno de 20 MPa enquanto as forças associadas às tintas com flocos estão em torno de 10 MPa ou abaixo.

As figuras 39 e 40 apresentam os valores médios de resistência e capacitância obtidos a partir dos diagramas de impedância durante os ensaios de imersão e corrosão atmosférica. Verifica-se que não existe diferenciação entre os parâmetros obtidos para as tintas com flocos de vidro e a tinta com  $\Lambda$  0,83 (sem flocos). Na figura 41 estão diagramas representativos da impedância inicial das tintas com 25% e 15% de flocos de vidro expostas ao ensaio cíclico. Esses diagramas se caracterizam por um único arco capacitivo de altas impedâncias. Contudo, a forma dos diagramas ao término do ensaio cíclico sugere ataque ao substrato. Conforme mostrado na figura 41, os diagramas se caracterizam por múltiplas constantes de tempo. Portanto, de todas as tintas avaliadas nesta tese, aquelas pigmentadas com flocos de vidro foram as que apresentaram cinética de deterioração mais rápida.

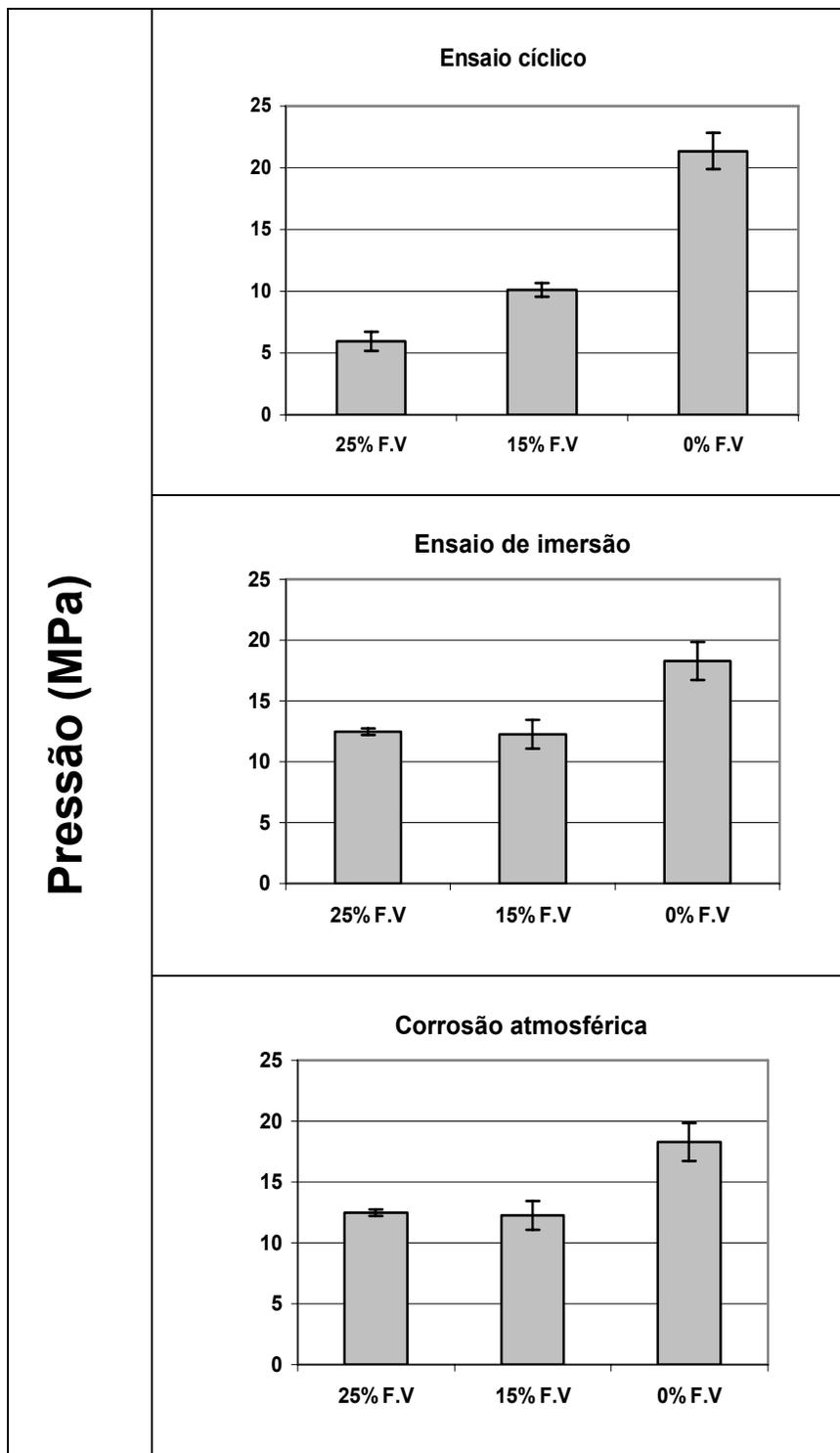


Figura 38: Resultados do ensaio de aderência para as tintas com 25%, 15% e 0% de flocos de vidro.

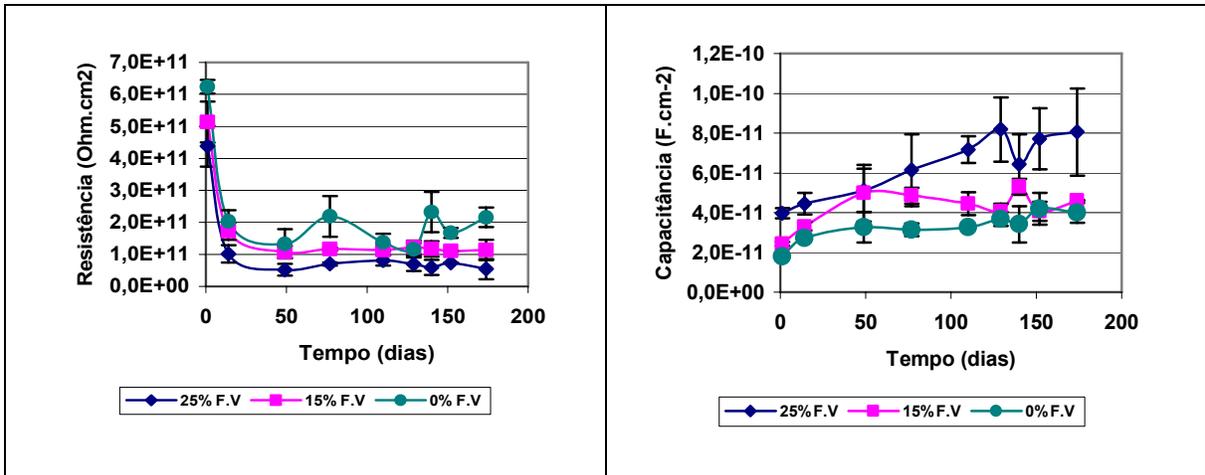


Figura 39: Valores de resistência e capacitância para tintas com 25%, 15% e 0% de flocos de vidro durante o ensaio de imersão.

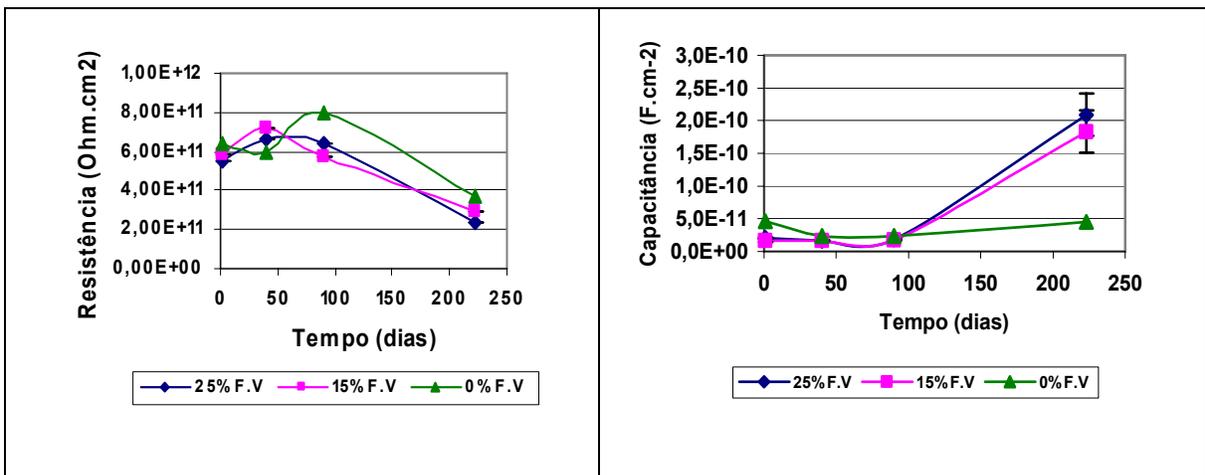


Figura 40: Valores de resistência e capacitância para tintas com 25%, 15% e 0% de flocos de vidro durante ensaio de corrosão atmosférica.

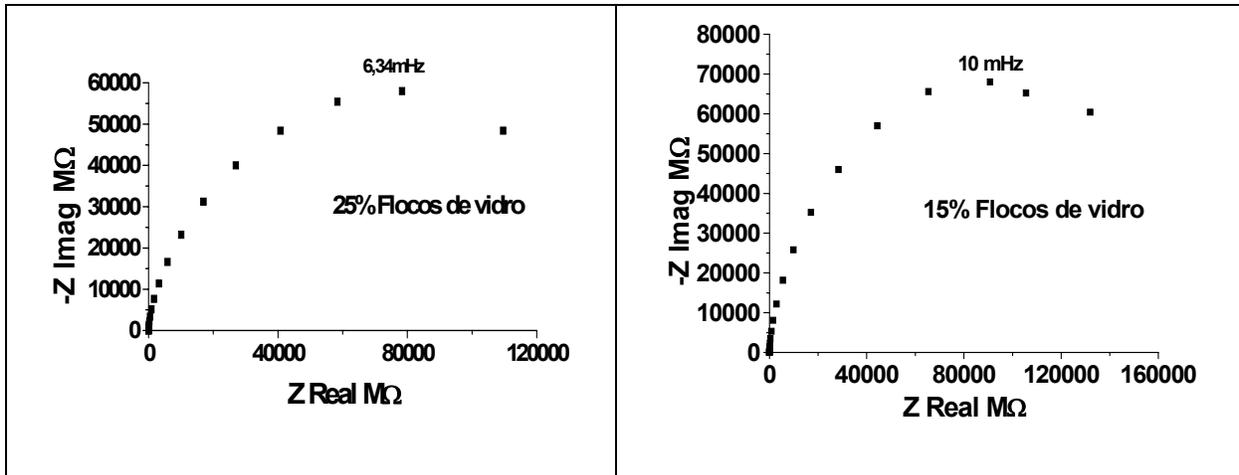


Figura 41: Medidas iniciais de impedância em tintas com flocos de vidro.

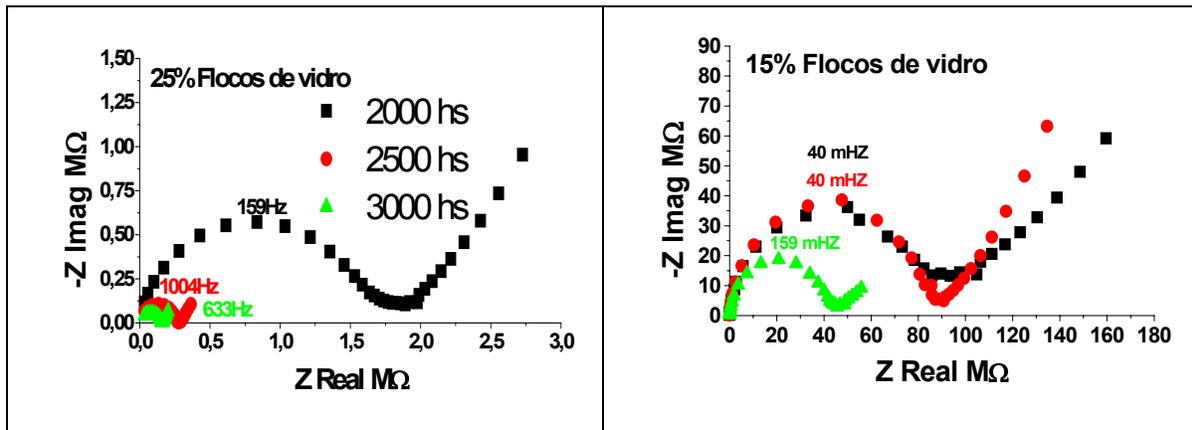


Figura 42: Medidas de impedância para as tintas com flocos de vidro durante o ensaio cíclico.

Infelizmente não foi possível preparar filmes livres dessas tintas para ensaios de permeabilidade. Os filmes eram muito quebradiços, contudo, os resultados sugerem que os flocos aumentam a permeabilidade das tintas. Inclusive, nos ensaios de delaminação catódica, cujos resultados serão discutidos a seguir, verifica-se que essas tintas são aquelas que requisitam as maiores correntes. Esse fato comprova que existe maior área de substrato exposta.

#### IV – 3.2 – Descolamento catódico.

As tintas com flocos de vidro nos dois primeiros meses de ensaio, assim como no ensaio sem corrente catódica, não apresentaram descolamento do substrato ou qualquer outro tipo de deterioração. A figura 43 são fotografias das tintas com 25% e 15% de flocos para os dois primeiros meses de ensaio.

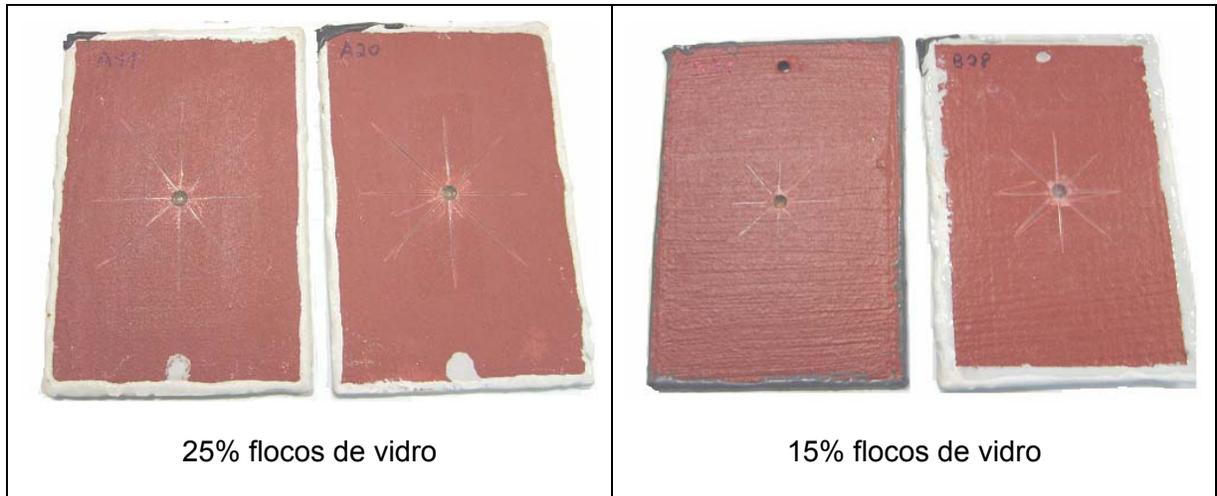


Figura 43: Tintas com flocos de vidro após dois meses de ensaio de descolamento catódico. Amostras em duplicata.

No entanto, a partir do terceiro mês de ensaio, observou-se que as tintas com flocos de vidro apresentavam empolamento e falhas coesivas, conforme ilustrado na figura 44. O aspecto das amostras com flocos de vidro ao final do ensaio sugeria deterioração química das tintas.

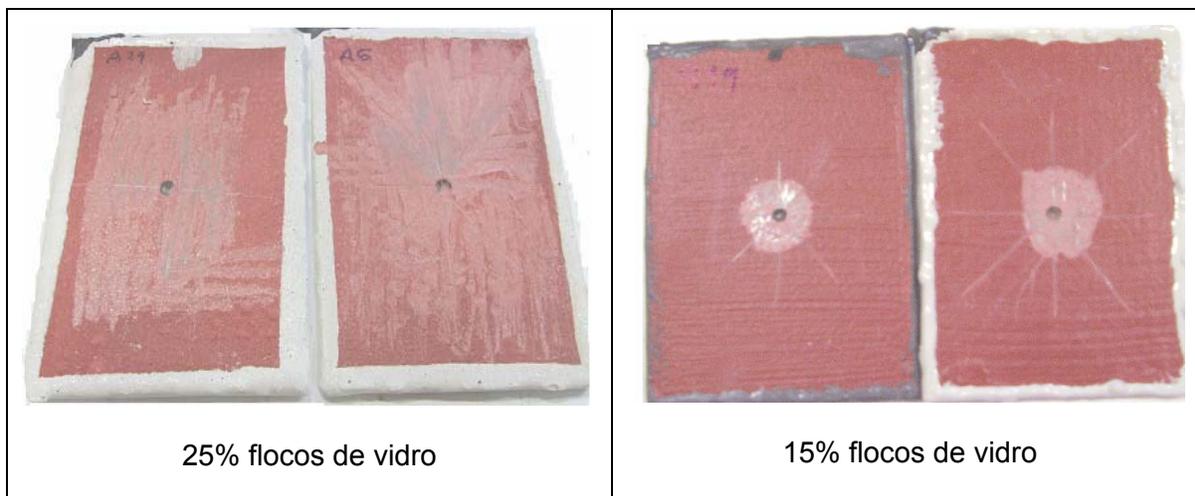


Figura 44: Perda da coesão da tinta A e B após três de ensaio. Amostras em duplicata.

Medidas de corrente foram feitas ao término do ensaio de descolamento catódico. Na tabela 5 estão os valores de corrente que passavam através das amostras com e sem flocos de vidro, os resultados mostram que o valor da corrente aumenta com o aumento do teor de flocos.

Tabela 5: Medidas de corrente nas tinta com 25%, 15% e 0% flocos de vidro (FV) com três meses de ensaio de descolamento catódico.

<b>Amostra</b>	<b>25% F.V</b>		<b>15% F.V</b>		<b>0% F.V</b>	
<b>Corrente (mA)</b>	13,1	11,5	8,6	5,9	1,6	1,6

O mesmo experimento realizado para verificar a ação do alumínio, também foi feito com os flocos de vidro. A fim de verificar se o comportamento das tintas com flocos depende da interação com o substrato, quatro esquemas de pintura foram preparados conforme a tabela 6. Desta vez a quantidade de flocos de vidro adicionada foi de 5% para que pudéssemos comparar o desempenho dos flocos com o pigmento de alumínio. Os resultados estão apresentados na figura 45.

Tabela 6: Esquemas de pintura aplicados em duas demãos.

	C + D	N	M	L	D
1º Demão	0,83+Al	5% flocos	0,83	5% flocos	0,83
2º Demão	0,83	0,83	5% flocos	5% flocos	0,83

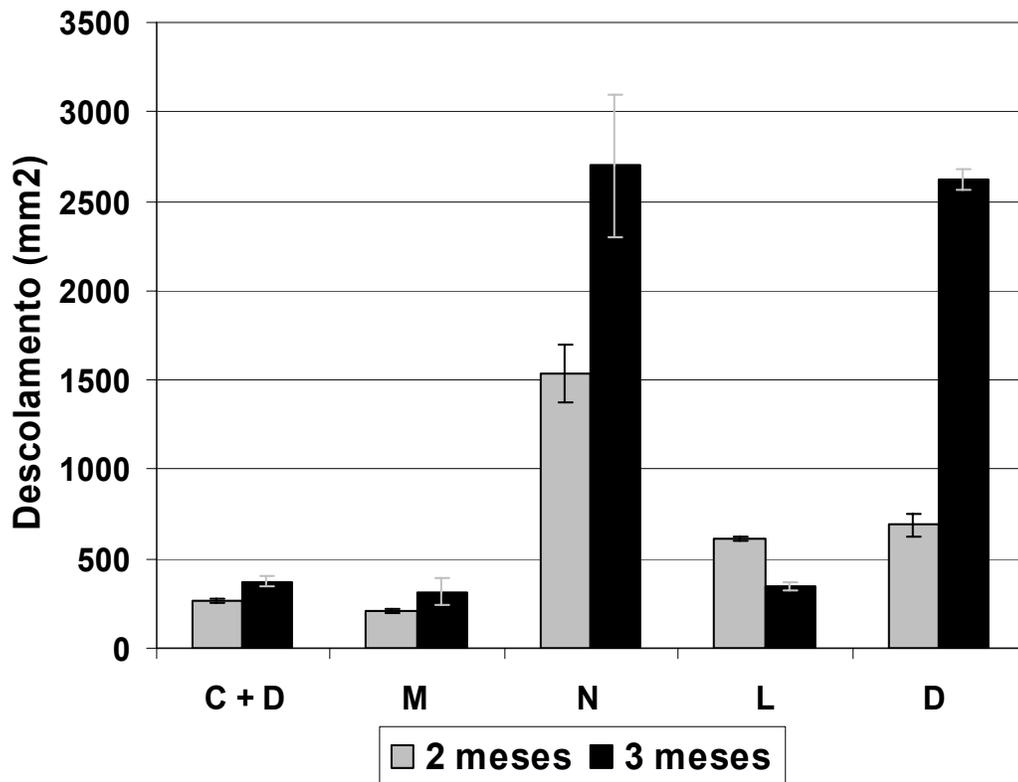


Figura 45: Ensaio de descolamento catódico para tintas com e sem flocos de vidro, aplicadas de acordo com a tabela 5.

De acordo com os resultados mostrados na figura 45, as tintas com flocos de vidro também devem ser aplicadas diretamente no substrato, pois somente nesse caso ocorre redução da taxa de delaminação. Essa redução é equivalente à obtida com a tinta pigmentada com alumínio (comparar esquema C+D e M).

A presente tese não apresenta resultados que possam explicar o mecanismo de atuação dos flocos de vidro. A literatura [18-19] sugere que os flocos de vidro aumentam as propriedades de barreira e os resultados apresentados indicam justamente o contrário. O fato do revestimento permanecer muito aderido ao substrato não deve ser indicado como vantagem para utilização. Nos ensaios de corrosão, esses foram os esquemas que apresentaram os primeiros indícios de corrosão, as requisições de corrente foram as mais altas e o revestimento apresentou sinais de deterioração química.

## V – CONCLUSÃO

- Com aumento do PVC existe a tendência à diminuição da delaminação da tinta.
- A adição de alumínio melhora o desempenho anticorrosivo das tintas, desde que sejam usadas como tintas de fundo. O mecanismo de ação do alumínio envolve melhores propriedades de barreira, proteção catódica e diminuição da alcalinidade na interface metal/revestimento.
- É questionável se a adição de flocos de vidro melhora o desempenho anticorrosivo das tintas. As menores taxas de delaminação são acompanhadas de deterioração química do revestimento.
- O mecanismo de ação dos de flocos de vidro não foi explicado na presente tese, contudo o efeito não é barreira e exige interação com o substrato.

## VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Ribeiro, *Conceitos básicos e controle de qualidade de tintas*, Apostila da International Paint São Gonçalo, RJ, Brasil, 2003.
- [2] I. C. P. MARGARIT, *Sobre o uso de Revestimentos e Proteção Catódica*, Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.
- [3] I. C. P. MARGARIT, *Aplicação da Técnica de Impedância Eletroquímica no Estudo de Tintas sob a Forma de filmes Livres e aplicadas sobre Aço-Carbono*, Tese de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1987.
- [4] M. A. HERNÁNDEZ, F. GALLIANO and D. LANDOLT, “Mechanism of cathodic delamination control of Zinc-aluminum phosphate pigment in waterborne coatings”, *Corrosion Science* v. 46, pp 2281-2300, 2004.
- [5] F. DEFLORIAN and S. ROSSI, An EIS study of ion diffusion through organic coatings , *Electrochimica Acta* v. 51 p 1736-1744, 2006.
- [6] A. LANG, H. STRECKEL and M. STRATMANN, “The delamination of polymeric coating from steel , Part II” , *Corrosion Science* v. 41, pp 579-597 , 1998.
- [7] A. C. DUTRA, *Proteção catódica e técnicas de combate à corrosão*. 1º ed Rio de Janeiro: JR Editora Técnica, 1987.
- [8] J.P. Quintela, *Aço revestido à proteção catódica: Análise da seleção do revestimento e da monitoração do sistema*, Tese de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1994.
- [9] J.P. QUINTELA, R.C.A. OLIVEIRA., I.C.P. MARGARIT. and O.R. MATTOS, “Organic Coating Submitted to Cathodic Protection Studied by Electrochemical Methods”, *Material Science Forum* v. 192-194, pp 305-316, 1995.
- [10] ASTM-G8-92, Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipelines Coatings
- [11] L. P. NUNES, LOBO, A.C. O, *Pintura industrial na proteção anticorrosiva*, 1º ed. Rio de Janeiro: LTC Livros técnicos e científicos Editora, 1990.

- [12] J. M. FAZENDA, Tintas e Vernizes, Livros técnicos e científicos 2º Ed. Editora, São Paulo 1995.
- [13] A.K. COKER, *Organic coating: science and technology* 2º ed. New York: 1999.
- [14] R. GRACENEA, J.J., KUDAMA A.H. and SUAY J.J., “The Influence of pigment volume concentration (PVC) on the properties of an epoxy coating, Part I Thermal and Mechanical Properties”, *Progress in Organic Coating* v. 50 pp 62-67, 2004.
- [15] R. GRACENEA, J.J., KUDAMA A.H. and SUAY J.J., “The Influence of pigment volume concentration (PVC) on the properties of an epoxy coating, Part II Anticorrosion and Economic Properties”, *Progress in Organic Coating* v. 50 pp 68-74, 2004.
- [16] A. BARBUCCI, M. DELUCCHI, L. GORETTA and G. CERISOLA, “Electrochemical and physico-chemical characterization of fluorinated organic coatings for steel and concrete protection”, *Progress in Organic Coating* v. 33 pp 139-148, 1998.
- [17] B. HAICHAO LIN and C. CAO, “Effect of PVC on the diffusion behaviour of water through alkyd coatings”, *corrosion science* v.44 pp 2657-2664, 2002.
- [18] <http://www.corrocoat.com.br/primeira.htm>. (último acesso 16/03/2007)
- [19] [http://www.resinar.com.br/produtos\\_completo.asp?ID=164](http://www.resinar.com.br/produtos_completo.asp?ID=164).(último acesso 16/03/2007)
- [20] H. LEIDHEISER, W. WANG and L. IGETOFT, “The Mechanism for the Cathodic Delamination of Organic Coating From a Metal Surface”, *Progress Organic Coating*, Vol: 11, No: 1, p. 19-40 (1983).
- [21] O. KNUDDSEN and U. STEINSMO, “Effect of Barrier Pigments on Cathodic Disbonding Part 1”, *the journal of corrosion science end Engineering* v. 2, pp 1 - 8, 1999.
- [22] O. KNUDDSEN and U. STEINSMO, “Effect of Barrier Pigments on Cathodic Disbonding Part 2”, *the journal of corrosion science end Engineering* v. 2, p 37, 1999.
- [23] ASTM E 96-80, Standart Test Methods for Water Vapor Transmission Materials
- [24] NBR 14643 Corrosão atmosférica - Classificação da corrosividade de atmosferas.
- [25] ASTM D 4541-02 Standart Test Methods for Pull-Off Strength of Coating Using Portable Adhesion Testers.
- [26] ISO 4624 Paints and Varnishes – Pull-Off test for adhesion

[27] ASTM D 714/87 Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints.

[28] ASTM D 610 Standard Test Methods for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces.

[29] ASTM D 1654 Standard Test Methods for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments