

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS
DA SÍLICA TROCADORA DE CÁLCIO
E DE FOSFATO DE ZINCO.

Lucio Wanderley Vasconcelos

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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof^ª. Isabel Cristina Pereira Margarit, D. Sc.

Prof. Pedro de Lima Neto, D. Sc..

Dra. Olga Baptista Ferraz, PhD

Prof. Guilherme Cordeiro da Graça de Oliveira, D.Sc.

Dra. Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2004

VASCONCELOS, LUCIO WANDERLEY

Estudo das Propriedades Anticorrosivas da
Sílica Trocadora de Cálcio e de Fosfato
de Zinco [Rio de Janeiro] 2004

XIII, 86 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Impedância Eletroquímica,
2. Revestimentos Orgânicos,
3. Sílica Trocadora de Cálcio,
4. Fosfato de Zinco

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais, Paceli e Ignez,
que sempre me incentivaram
a atingir meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

A Oscar Rosa Mattos, que mais que orientador foi amigo.

A Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, por sua paciência e dedicação.

A Janaina Lopes Leitinho, bem como à Dra. Maria Elizabeth Ferreira Garcia pela colaboração na obtenção das análises térmicas.

A Ediléa M. de Andrade Silva, auxiliar de todas as horas.

A Benedito Marcos T. Carneiro e João Luiz C. dos Santos, pelo auxílio prestado.

A Fernando L. Fragata, pela amizade e estímulo.

Aos companheiros de jornada, pelos bons momentos que vivenciamos em terra alheia, e pela força que me deram quando dela precisei.

Aos amigos e colegas da Engenharia Metalúrgica e de Materiais, principalmente aos do Laboratório de Corrosão Manoel de Castro, pelo carinho, amizade e ensinamentos com que me brindaram.

Às seguintes empresas, pela contribuição dada ao bom andamento desse trabalho:

Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), pelo uso de suas instalações; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro e à Akzo Nobel International LTDA pela formulação das tintas.

A Ronaldo Nóbrega e Judith P. A. Feitosa, pela utilização dos equipamentos de análise térmica de seus laboratórios.

A Renata Antoun Simão e Fernando Stavalle, pelos ensaios Auger.

A todos que estão à espera, pela confiança depositada.

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

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS
DA SÍLICA TROCADORA DE CÁLCIO E DE FOSFATO DE ZINCO

Lucio Wanderley Vasconcelos

Março/2004

Orientadores: Oscar Rosa Mattos
Isabel Cristina Pereira Margarit

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Foram formuladas tintas com os pigmentos sílica trocadora de cálcio, sílica gel, fosfato de zinco e cromato de zinco em veículo epóxi. Com essas tintas foram realizados ensaios de imersão, ensaio acelerado e de exposição natural monitorados com impedância eletroquímica. O objetivo foi avaliar o desempenho dessas formulações de forma comparativa, buscando evidências eletroquímicas para o mecanismo de atuação do pigmento. Em última análise desejava-se comparar o pigmento comercial de sílica com o de sílica gel. Análises dielétrica, térmica e de superfície foram utilizadas, assim como medidas de aderência, empolamento, corrosão no substrato e ao redor do risco. A análise térmica mostrou que os pigmentos aumentam a estabilidade térmica da resina e interferem em sua cinética de decomposição. A sílica trocadora de cálcio apresentou melhor desempenho que o fosfato de zinco, porém sem justificativa para seu uso, uma vez que a sílica gel apresentou características muito semelhantes em todos os ensaios realizados.

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

STUDY OF THE ANTICORROSIVE PROPERTIES
OF CALCIUM EXCHANGED SILICA AND ZINC PHOSPHATE

Lucio Wanderley Vasconcelos

March/2004

Advisors: Oscar Rosa Mattos
Isabel Cristina Pereira Margarit

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Epoxy paints with ion exchange silica, silica gel, zinc phosphate and zinc chromate pigments were formulated. These paints were submitted to immersion, accelerated and natural exposition tests, monitored by electrochemical impedance. The purpose was to evaluate the performance of that paints comparatively, searching electrochemical evidences for the role of pigment. Dielectric, thermal and surface analysis were used, as well as adhesion, blistering and rusting performance tests. The thermal analysis showed that the pigments increase the thermal stability of the resin and interfere with its decomposition kinetic. The calcium exchange silica presented better performance than zinc phosphate, however without justification for its use, once that silica gel presented similar characteristics in all experimental tests.

ÍNDICE GERAL

I - INTRODUÇÃO.....	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
II.1. Introdução	3
II.2. Ca/sílica	3
II.3. Fosfato de zinco	5
II.4. Análise térmica	9
III - MATERIAIS E MÉTODOS	15
III.1 - MATERIAIS	15
III.1.1 – Características das tintas.....	15
III.1.2 – Preparação dos corpos de prova	17
III.1.3 – Tipos de amostras	17
III.2 – ENSAIOS	18
III.2.1 - Imersão	18
III.2.2 – Exposição em campo	18
III.2.3 – Ensaio acelerado	18
III.2.4 – Impedância eletroquímica.....	19
III.2.5 – Curvas de polarização.....	21
III.2.6 – Perda de massa.....	22
III.2.7 – Permeabilidade ao vapor d’água e a íons	22
III.2.8 – Ensaio de aderência.....	22
III.2.9 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	23
III.2.10 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	23
III.2.11 – Análise dielétrica	23
III.2.12 – Espectroscopia eletrônica auger	23
III.3 - Análise Térmica	24
III.3.1 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	24
III.3.3 – Análise termogravimétrica (TGA/DTG)	24
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
IV.1 - ANÁLISE DE INFRAVERMELHO (FT-IR)	25
IV.2 – DESEMPENHO ANTICORROSIVO	28
IV.3 - ANÁLISE DIELÉTRICA	33
IV.4 - ANÁLISE TÉRMICA	39
IV.4.1 – Análise termogravimétrica (TGA/DTG).....	39

IV.4.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	52
IV.5 – PERMEABILIDADE.....	57
IV.5.1 – Permeabilidade ao vapor d’água	57
IV.5.2 – Permeabilidade a cloreto	58
IV.6 – POLARIZAÇÃO.....	60
IV.6.1 – Curvas de polarização	60
IV.7 – IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	63
IV.8 – ESPECTROSCOPIA AUGER.....	70
V - CONCLUSÕES	72
VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXO	81
FOTOGRAFIAS COMPLETAS DAS AMOSTRAS APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 - Curva típica de DSC para polímeros [67].	10
Figura II.2 - Curva de TGA típica [41].	11
Figura II.3 - Representação esquemática de S1, S2 e S3 para A* e K* [49].	13
Figura III.1 – Distribuição de tamanho das partículas de sílica gel e Ca/sílica adicionadas como pigmentos anticorrosivos nas tintas G e S, respectivamente. ...	16
Figura III.2: Célula eletroquímica de 3 eletrodos.....	19
Figura III.3: Célula eletroquímica de 4 eletrodos.....	20
Figura III.4 – Diagrama de Nyquist.....	21
Figura IV.1: FT-IR do agalmatolito e dos pigmentos fosfato de zinco, Ca/sílica e sílica gel.	26
Figura IV.2 - Espectros FT-IR dos filmes V e A, pigmentos Ca/sílica, sílica gel e fosfato de zinco e filmes S, G e F.....	27
Figura IV.3 – Resultado do teste pull-off das amostras submetidas a ensaio de imersão total: (a) Amostras em meio de cloreto; (b) Amostras em meio de sulfato.....	31
Figura IV.4 – Resultado do teste pull-off das amostras submetidas a ensaio cíclico Prohesion (a), exposição em campo marinho (b) e em campo industrial (c).	31
Figura IV.5 – Filme V: gráficos de (a) ϵ' versus frequência; (b) ϵ'' versus frequência. 34	34
Figura IV.6 – Filme A: gráficos de (a) ϵ' versus frequência; (b) ϵ'' versus frequência. 34	34
Figura IV.7 – Filme S: gráficos de (a) ϵ' versus frequência; (b) ϵ'' versus frequência. 34	34
Figura IV.8 – Filme G: gráficos de (a) ϵ' versus frequência; (b) ϵ'' versus frequência. 35	35
Figura IV.9 – Filme F: gráficos de (a) ϵ' versus frequência; (b) ϵ'' versus frequência. 35	35
Figura IV.10 – Filme C: gráficos de (a) ϵ' versus frequência; (b) ϵ'' versus frequência.	35
Figura IV.11 – Gráficos com barra de erro de (a) ϵ' médio; (b) ϵ'' médio, (c) $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ médio.	37
Figura IV.12 – Curvas comparativas entre constante dielétrica (○) e força de tração(■) em medidas de aderência “pull-off” para ensaios de imersão total em NaCl 0,01M, Na ₂ SO ₄ 0,01M, exposição em ambientes marinho e industrial e acelerado Prohesion. Sobre as curvas de tração indicativo do comportamento adesivo(A) ou coesivo (C) da respectiva tinta.	38
Figura IV.13 – Curvas de TGA(—)/DTG(---) do óxido de ferro e do agalmatolito, em atmosfera de ar sintético.....	40

Figura IV.14 – Curvas de TGA(—)/DTG(---) da Ca/silica e da sílica gel, em atmosfera de ar sintético.....	40
Figura IV.15 – Curvas de TGA(—)/DTG(---) do fosfato e zinco e do cromato de zinco, em atmosfera de ar sintético.	41
Figura IV.16 – Curvas de TGA(—)/DTG(---) dos filmes V e A, em atmosfera de ar sintético.....	42
Figura IV.17 – Curvas de TGA(—)/DTG(---) dos filmes S e G, em atmosfera de ar sintético.....	42
Figura IV.18 – Curvas de TGA(—)/DTG(---) dos filmes F e C, em atmosfera de ar sintético.....	43
Figura IV.19 – Curvas de DTG dos filmes V, A, S, G, F e C em atmosfera de ar sintético. Em destaque os eventos III, IV, V e VI do filme V.....	44
Figura IV.20 – Curvas termogravimétricas dos filmes V, A, S, G, F e C a 10°C/min em atmosfera de ar sintético.	46
Figura IV.21 – Curvas termogravimétricas dos filmes V e F a diferentes velocidades de aquecimento.....	47
Figura IV.22 – Gráficos de: (a) $\log\beta$ versus $1/T$ (K^{-1}) do filme F; (b) Energia de ativação (E_a) dos filmes livres.	48
Figura IV.23 – Curvas de TG/DTG das amostras em estado inicial (—) e após 6 meses de exposição em ambiente industrial (---), em atmosfera de nitrogênio.	49
Figura IV.24 - Fotos dos filmes S, G, F e C antes e após exposição de seis meses em ambiente industrial (ampliação 2000X).	50
Figura IV.25 – Curvas de TGA/DTG das amostras em estado inicial (—) e após 6 meses de exposição em ambiente industrial (---), em atmosfera de nitrogênio, na variação de temperatura de 50-350°C.....	51
Figura IV.26 – Curvas DSC (primeira corrida) (—) e suas derivadas(---), obtidas com filmes das tintas epóxi conforme preparados.	53
Figura IV.27 – Curvas DSC (segunda corrida) (—) e suas derivadas(---), obtidas com filmes das tintas epóxi conforme preparados.	54
Figura IV.28 - Gráficos de T_g (○) e fator de perda (■) para amostras no estado inicial, tintas V, A, F, G, S e C.....	56
Figura IV.29 - Ensaio de permeabilidade ao vapor d'água – ASTM D1653, tintas com pigmentos anticorrosivos.....	57

Figura IV.30 - Ensaio de permeabilidade a íons: (a) em água bidestilada; (b) em meio de NaCl 0,01M.	58
Figura IV.31 – Curvas de polarização em extratos aquosos dos pigmentos em meio de cloreto.	60
Figura IV.32 – Curvas de polarização em extratos aquosos dos pigmentos em meio de sulfato.	61
Figura IV.33 – Curvas de polarização de extratos aquosos dos filmes em meio de cloreto.	61
Figura IV.34 – Curvas de polarização de extratos aquosos dos filmes em meio de sulfato.	61
Figura IV.35 – Perda de massa de aço-carbono em extratos aquosos dos pigmentos após um mês em meio de NaCl 0,01M e Na ₂ SO ₄ 0,01M: eletrólito puro (E); com Ca/sílica (S); com sílica gel (G) e com fosfato de zinco (F).	62
Figura IV.36 - Diagramas de impedância correspondente aos filmes de tintas S, F e C em NaCl 0,01M.	63
Figura IV.37 - Gráficos de Resistência (a) e Capacitância (b) dos filmes livres.	64
Figura IV.38 - Diagramas de impedância correspondentes às tintas S, G, F e C – imersão total em NaCl 0,01M.	65
Figura IV.39 - Diagramas de impedância correspondentes às tintas S, G, F e C – imersão total em meio de Na ₂ SO ₄ 0,01M.	66
Figura IV.40 - Resistências obtidas por extrapolação do arco de alta frequência em gráficos de Nyquist. Amostras sem risco pintadas com tintas S, G, F e C imersas em NaCl 0.01M.	67
Figura IV.41 - Capacitâncias obtidas por extrapolação do arco de alta frequência em gráficos de Nyquist. Amostras sem risco pintadas com tintas S, G, F e C imersas em NaCl 0.01M.	67
Figura IV.42 - Resistências obtidas por extrapolação do arco de alta frequência em gráficos de Nyquist. Amostras sem risco pintadas com tintas S, G, F e C imersas em Na ₂ SO ₄ 0.01M.	68
Figura IV.43 - Capacitâncias obtidas por extrapolação do arco de alta frequência em gráficos de Nyquist. Amostras sem risco pintadas com tintas S, G, F e C imersas em Na ₂ SO ₄ 0.01M.	68

Figura IV.44 - Resistências e capacitâncias obtidas por extrapolação do arco de alta frequência em gráficos de Nyquist. Amostras sem risco pintadas com tintas S, G e F imersas em NaCl 0.01M.....	69
Figura IV.45 – Gráficos de espectroscopia Auger, tinta G: (a) área não exposta; (b) área exposta.....	70
Figura IV.46 – Gráficos de espectroscopia Auger, tinta S: (a) área não exposta; (b) área exposta.....	71
Figura IV.47 – Gráfico de espectroscopia Auger, tinta F, área exposta.....	71
Figura A.1 – Aspecto visual das amostras após 350 dias de imersão total – NaCl 0,01M e Na ₂ SO ₄ 0,01M.	81
Figura A.3 - Fotos das amostras após 2500 horas – Ciclo prohesion.....	83
Figura A.4 - Corrosão sob o revestimento nas amostras após 2500 h de exposição – Ensaio cíclico Prohesion (trecho em torno do risco).....	84
Figura A.5 - Fotos das amostras após um ano de exposição – Ambiente marinho.....	85
Figura A.6 - Fotos das amostras após um ano de exposição – Ambiente industrial.	86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1 - Características básicas das tintas epóxi poliamidas estudadas (% por peso). 15	
Tabela IV.1 – Resultados de medidas de empolamento (ASTM D714), corrosão no substrato (ASTM D610), aderência (ASTM D4541) e avanço da corrosão a partir do risco (ASTM D1654).....	28
Tabela IV.2 - Constante dielétrica e fator de perda a 1kHz (ϵ'_{o} , ϵ''_{o}), constante dielétrica a 1 MHz (ϵ'_{∞}), (ϵ' média), ($\epsilon_{o} - \epsilon_{\infty}$) médio e o coeficiente de dissipação médio (ϵ''_{o} médio), para todos os filmes.....	36
Tabela IV.3 - Temperatura de 10% de perda de massa e quantidade residual à temperatura de 600°C obtidos a partir de TGA de filmes das tintas em ar sintético. Sólidos por peso da Tabela III.1.....	45
Tabela IV.4 – IPDT (°C) para amostras submetidas à TGA em atmosfera de ar sintético.	46
Tabela IV.5 – Valores de T_g (°C) encontrados para as duas corridas e ΔT_g	55
Tabela IV.6 – Condutividade, pH e potencial de circuito aberto (E_{oc}) dos extratos aquosos dos filmes secos e dos pigmentos utilizados nas curvas de polarização... 59	

I - INTRODUÇÃO

Revestimentos orgânicos têm sido usados por um longo tempo para a proteção de estruturas metálicas e de outros materiais como madeira e concreto. Por outro lado, alguns componentes utilizados em revestimentos anticorrosivos são censurados por sua toxicidade. O esforço mundial de desenvolver revestimentos orgânicos sem compostos tóxicos é inegável. Neste contexto, pigmentos anticorrosivos tais como fosfatos de zinco e sílica trocadora de cálcio (Ca/sílica) são alvos de pesquisa das indústrias de tintas. Em geral esses pigmentos têm aplicações mais restritas que os cromatos em termos de formulação adequada e propriedades inibidoras muito dependentes das condições de exposição. Para um desenvolvimento eficiente desses pigmentos é necessário estudar seus respectivos mecanismos e otimizar o uso dos mesmos.

Os fosfatos apresentam resultados contraditórios na literatura [1-6] quanto ao seu desempenho. Seu mecanismo não é bem conhecido e é supostamente influenciado pela formulação devido à sua baixa solubilidade. Fabricantes desse pigmento alegam ter melhorado sua ação inibidora através de uma distribuição mais adequada do tamanho das partículas, bem como pela adição de Al, Mo, Mn, grupos alcalinos e aditivos orgânicos [2].

Em relação à Ca/sílica, a literatura sugere três diferentes mecanismos para a inibição da corrosão[7]: i) propriedades de troca iônica que prenderiam ou retardariam a chegada de íons agressivos à superfície do metal, liberando íons Ca^{2+} ; ii) Ca/sílica interagiria com o ligante, melhorando a reticulação; iii) sílica e cálcio se tornariam móveis no revestimento durante o processo de permeação e uma vez atingindo a superfície do metal formariam um filme protetor.

Esta tese faz parte de uma linha de pesquisa que tem como tema o estudo das propriedades anticorrosivas da Ca/sílica e de fosfato de zinco, dentro do qual alguns resultados foram obtidos anteriormente, vistos no Anexo, os quais nos estimularam a prosseguir com essa investigação.

Aqui são investigados os desempenhos de revestimentos epóxi especialmente formulados, pigmentados com fosfato de zinco, com Ca/sílica e sílica gel, em diferentes condições de exposição, monitorados através de medidas eletroquímicas, bem como os mecanismos de inibição da corrosão desses pigmentos anticorrosivos. A introdução da

sílica gel nesta pesquisa visa facilitar a verificação da importância do papel do cálcio na Ca/sílica.

Dentre os métodos comumente empregados para o estudo desses revestimentos, temos a exposição de amostras pintadas à atmosfera e métodos acelerados, tais como névoa salina e câmara de umidade, com as amostras avaliadas quanto ao grau de empolamento, perda de aderência e corrosão sob o filme de tinta. Contudo, a exposição atmosférica leva muito tempo para nos fornecer informações sobre a qualidade dos novos sistemas e os testes acelerados não dão informação sobre o mecanismo de proteção. Desta forma empregamos também no nosso estudo técnicas eletroquímicas, que forneceram informações complementares sobre o modo de ação dos pigmentos. Além disso, utilizamos técnicas de análise térmica para a obtenção de propriedades que reflitam eventuais diferenças estruturais nas películas secas das tintas, bem como medidas de permeabilidade iônica, para a investigação da seletividade dos filmes secos.

No capítulo II é realizada uma revisão bibliográfica sobre os pigmentos em estudo, bem como são mostrados os resultados encontrados anteriormente, que nos estimularam a aprofundar o estudo dos pigmentos em questão.

No capítulo III são descritos os materiais utilizados e a metodologia experimental adotada.

No capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados experimentais.

No capítulo V é feito um resumo das principais conclusões obtidas.

No capítulo VI é apresentada uma motivação para trabalhos futuros.

Finalmente, no anexo apresentamos fotos das amostras após ensaios de corrosão.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. INTRODUÇÃO

Este capítulo tem o objetivo de fazer uma revisão bibliográfica e mostrar os resultados encontrados anteriormente, que nos estimularam a aprofundar o estudo dos pigmentos em questão. Não se pretende que a revisão seja exaustiva, mas que mostre os fatos mais importantes no que se refere aos pigmentos em estudo. Na seção II.2 revisamos os conhecimentos sobre a sílica trocadora de cálcio, doravante denominada Ca/sílica, e na seção II.3 os conhecimentos sobre os fosfatos de zinco. Na seção II.4 veremos a utilização da análise térmica quando aplicada à resina epóxi e aos pigmentos em estudo. Um complemento importante a esta revisão está nas teses de mestrado [8, 9] e em dois artigos publicados [10, 11], onde são mostrados os resultados que encontramos quando da avaliação do desempenho relativo de tintas epóxi pigmentadas com fosfato de zinco e Ca/sílica comparativamente ao cromato de zinco e ao óxido de ferro em diversas condições de exposição, o que nos levou a procurar complementar essa linha de pesquisa com o presente trabalho.

II.2. CA/SÍLICA

O pigmento de Ca/sílica é obtido por reação ácido-base entre os grupos silanos (Si-OH) presentes na superfície da sílica gel e íons cálcio em solução. O H⁺ do grupo silano é substituído por íons Ca⁺². Ca/sílica é um pigmento básico de baixo peso específico, com relativamente alta absorção de óleo quando comparado com outros pigmentos [7]. O mecanismo de atuação proposto considera que o revestimento exposto a um meio agressivo tem cátions permeando o filme que irão retirar cálcio do pigmento e ao mesmo tempo serão imobilizados. As implicações de tal mecanismo são de que as espécies inibidoras só são liberadas quando o filme estiver sendo permeado por espécies corrosivas, e a quantidade trocada depende da severidade do meio. O cálcio liberado da superfície da sílica migra para a interface metal-filme, onde uma fina camada inorgânica é depositada, sendo essencialmente impermeável à umidade/íons evitando, dessa forma, que a reação de corrosão continue. A espessura dessa camada depende da severidade do ataque e varia entre 25 a 60 Å [7,12]. Como o principal mecanismo de atuação das

películas é a troca iônica, a permeação do filme não implicaria na formação de poros e a resistência permaneceria alta, garantindo também excelentes propriedades de barreira.

Finalmente, a Ca/sílica poderia ainda atuar sobre a cura e grau de reticulação. Efeitos benéficos nas propriedades químicas, físicas e estruturais do revestimento poderiam explicar as propriedades protetoras.

Goldie [7] encontrou menor permeabilidade a cloretos em tintas alquídicas contendo Ca/sílica e reporta uma análise de XPS da interface revestimento/metal onde Ca e Si foram detectados como precursores de um filme denso.

Sinko [13] considera a Ca/sílica um pigmento tipo barreira, que opera através da formação de precipitado insolúvel.

Howarth [14] empregou ensaios acelerados (névoa salina, Prohesion e UV) para comparar tintas epóxi à base d'água pigmentadas com Ca/sílica e com fosfato de zinco, encontrando desempenho semelhante entre as mesmas.

Medidas eletroquímicas foram usadas para estudar a ação inibidora da Ca/sílica. Armstrong e Zhou [15], Sarc e Kastelan [16] e Amirudin *et al.* [17] obtiveram curvas de polarização de aço imerso em extratos aquosos do pigmento. Também em solução, Armstrong e Zhou [15] mediram capacitâncias de dupla camada e encontraram evidências de adsorção aniônica, a qual teria sido confirmada por espectroscopia de infravermelho. A adsorção aniônica de polisilicatos na superfície de Fe seria a principal responsável pelo comportamento inibidor do pigmento. Fletcher [18] mediu a impedância eletroquímica de tintas poliéster pigmentadas com Ca/sílica e cromato. Ele obteve valores similares de capacitância para ambos. Tal comportamento foi confirmado em outro trabalho [19]. Por outro lado, para tintas epóxi Amirudin [20] encontrou valores de capacitância muito mais altos para tintas pigmentadas com Ca/sílica do que com cromatos.

Romagnoli *et al.* [21] afirmam que a proteção proporcionada pelo pigmento Ca/sílica é principalmente devida ao alto pH e à composição da camada protetora na interface filme/substrato do que a sua habilidade de trocar íons agressivos.

Côrte-Real [22], utilizando veículo alquídico contendo estireno, comparou a Ca/sílica com o fosfato de zinco e com o cromato de zinco em ensaios de névoa salina e de umidade, não encontrando diferença significativa entre os mesmos.

II.3. FOSFATO DE ZINCO

Apesar da ampla literatura disponível sobre pigmentos anticorrosivos para substituírem os cromatos e zarcão, o desempenho e mecanismo de proteção das tintas contendo estes pigmentos alternativos ainda são matéria de discussão [1-3,5,6]. No caso específico do fosfato de zinco, o mecanismo anticorrosivo tem várias propostas e seu efeito de inibição parece depender muito de critérios na formulação das tintas devido principalmente à baixa solubilidade dos fosfatos.

Dentre essas propostas, temos a de que a inibição desses pigmentos está relacionada à formação de íons de fosfato secundários [1], resultantes do contato com umidade, formando camadas protetoras preferencialmente em áreas anódicas e que essas camadas dependem da permeação do revestimento.

Uma teoria diferente [2] afirma que a ação principal do fosfato de zinco seria justamente na fase inicial, que inclui fosfatização do substrato e a formação de produtos complexos que podem reagir com produtos de corrosão resultando numa camada fortemente aderida ao metal. Por outro lado, Romagnoli *et al.* [6], estudando a composição da camada protetora adjacente ao substrato, encontraram um filme muito fino e descontínuo composto de Fe_2O_3 e pequenas quantidades de zinco, sob uma camada não-aderente de Fe_3PO_4 .

Essa camada não-aderente de fosfato também é citada por Caprari *et al.* [23] os quais, estudando tintas epóxi à base d'água pigmentadas com fosfato de zinco, sugerem que a proteção proporcionada por essas tintas seria devida não só ao efeito barreira do revestimento, mas também à precipitação de uma camada de fosfato ferroso insolúvel e protetora, idéia compartilhada por Howarth [14].

Segundo Adrian e Bittner [3], itens importantes de formulação dos quais dependeria a atuação dos fosfatos seriam: a relação PVC/CPVC (Q); o teor de pigmento ativo; o tipo de carga; o volume relativo pigmento/carga. Eles indicaram valores ideais da razão Q para veículos alquídicos entre 0,7-0,8 com PVC de aproximadamente 35-40% e teor de pigmentos de 22-33% vol. da combinação total pigmento/carga.

Burkill e Mayne [5] sugerem que o grau de proteção oferecido pelos fosfatos depende de sua solubilidade e mostraram que essa solubilidade depende do pH e da natureza do ânion presente na solução corrosiva. Em áreas onde a poluição atmosférica

é alta e a água da chuva tem um pH de aproximadamente 4, o fosfato de zinco é mais solúvel que em ambientes rural e marinho, onde o pH da água de chuva nunca é menor que 5. Vasconcelos *et al.* [11] também encontraram um desempenho melhor do fosfato de zinco em atmosfera industrial do que em ambiente marinho e imersão total.

Blustein *et al.* [24], avaliando tintas alquídicas e epóxi pigmentadas com fosfato de zinco com testes acelerados e eletroquímicos, indicam que o desempenho do fosfato de zinco pode ser influenciado pelo material solúvel encontrado na composição do pigmento, que afetaria a formação da camada protetora sobre o substrato.

Fragata e Dopico [25], testando fosfato de zinco em tintas alquídicas e epóxi em comparação com cromato de zinco e óxido de ferro, em testes acelerados e de campo marinho e industrial, encontraram que o fosfato de zinco mostrou desempenho inferior ao cromato de zinco em tinta alquídica, exceto em ambiente industrial, onde foi observado desempenho semelhante. na tinta epóxi o desempenho do fosfato de zinco foi inferior ao cromato mesmo em ambiente industrial. porém o desempenho do fosfato de zinco foi sempre superior ao do óxido de ferro, em ambas as tintas.

De qualquer maneira é difícil comparar resultados de diferentes pesquisadores porque variáveis tais como diâmetro de partícula, PVC, tipos de pigmentos, aditivos e veículos precisam ser criteriosamente controlados para a obtenção de condições experimentais equivalentes. Essas variáveis nem sempre estão especificadas na literatura. Relatos de desempenho [17,26-31] evidenciam que efetivamente o comportamento dos fosfatos é fortemente dependente da formulação da tinta e da condição de uso.

Hernández *et al.*[29] estudaram o desempenho de dois pigmentos comerciais à base de fosfato de zinco, em tintas alquídicas, com testes acelerados (névoa salina, câmara de umidade) e impedância eletroquímica. Foi verificado que o desempenho das amostras com fosfato de zinco foi melhor que o das com cromato de zinco. Guenbour *et al.* [28] estudaram o desempenho de tintas epóxi e borracha clorada, pigmentadas com fosfato de zinco, através de testes acelerados (névoa salina e câmara de umidade) e eletroquímicos (impedância). Foi observado, nos testes acelerados, que o aumento na concentração do fosfato geralmente induz um aumento na resistência da tinta. Uma concentração crítica foi observada, indicando que um excesso de pigmento prejudica o desempenho da tinta. A análise dos produtos de corrosão mostrou uma mistura de óxidos de ferro e de zinco.

Como o mecanismo de atuação dos fosfatos ainda não está bem estabelecido, é importante identificarmos quais contribuições poderiam dar as técnicas eletroquímicas na avaliação desse tipo de tinta.

Bethencourt *et al.*[32] estudaram extratos aquosos neutros, alcalinos e ácidos de vários pigmentos baseados em fosfato de zinco contra cromato de zinco em soluções de NaCl 3,5%. A solubilidade dos pigmentos aumentou inversamente ao pH. Os pigmentos com fosfato apresentaram baixa inibição em meios neutros e alcalinos. Esses resultados foram relacionados à baixa solubilidade dos fosfatos nessa faixa de pH. Em meio ácido, os pigmentos baseados em fosfato apresentaram uma maior ação anticorrosiva que o cromato de zinco, que, neste caso, acentuou a velocidade de corrosão.

Van Westing *et al.* [33] investigaram o mecanismo de atuação de tinta epóxi pigmentada com fosfato de zinco através de medidas de impedância eletroquímica e potencial de corrosão (Ecor). O desempenho foi monitorado com imersão total em NaCl 3% e em água do mar. Os valores de Ecor aumentaram cerca de 150 mV durante 800 horas de imersão. Houve oscilações que foram associadas à ocorrência de empoamento. O diagrama de impedância típico obtido consistiu de dois arcos capacitivos. Nesse trabalho não foram especificados detalhes sobre a formulação da tinta. O desempenho não foi bom.

Amirudim *et al.* [17] investigaram o efeito do pH e da concentração de cloreto no comportamento de vários pigmentos, incluindo fosfato de zinco modificado (sem especificação) em comparação ao cromato. O estudo foi feito com curvas de polarização após 16 horas de imersão, com Zn e aço em extratos aquosos desses pigmentos. Ambos os pigmentos aumentaram o valor do potencial Ecor, mas as curvas de polarização indicaram que se trata de inibidores mistos. O fosfato de zinco modificado se caracterizou pela maior inibição da corrente de corrosão, seguido pelo cromato e pela Ca/sílica.

Esse resultado não foi coerente com os encontrados por Vasconcelos *et al.*[11] que, através das curvas em extratos aquosos, não identificaram nenhum efeito inibidor significativo do fosfato de zinco, nem por Burkill e Mayne [5] em água destilada, onde nenhum efeito inibidor foi evidenciado.

Romagnoli e Vetere [6] avaliaram o mecanismo de proteção de fosfato de zinco com curvas Ecor vs tempo, curvas de polarização e medidas de velocidade de corrosão.

As medidas foram feitas com aço imerso em suspensões do pigmento em solução NaClO_4 0,5M. Ao contrário de Amirudin *et al.* [17], observou-se diminuição do potencial com o tempo. As curvas de polarização indicaram tratar-se de inibição mista. A velocidade de corrosão do aço diminuiu pouco na presença de fosfato de zinco.

Convém ainda citar aqui os trabalhos de Zin *et al.*[34,35], que apontam um efeito anticorrosivo sinérgico da Ca/sílica com um fosfato de zinco modificado com molibdato, em aço galvanizado.

Essa revisão revela resultados contraditórios, como é o caso da variação de Ecor verificada por van Westing *et al.* [33] e Romagnoli e Vetere [6]. O mesmo acontece com as curvas de polarização nos extratos aquosos. As medidas de impedância estão muito pouco exploradas devido à pouca diversidade de condições experimentais. Para os diagramas obtidos, os autores raramente buscam explicações físico-químicas, mas se restringem a tentar simulá-los com circuitos equivalentes.

II.4. ANÁLISE TÉRMICA

A aplicação de análise térmica na investigação de resinas epóxi vem sendo efetuada já desde 1960 [36]. A busca na literatura nos mostra quão grande e diversificado tem sido seu uso. O grande número de formulações, que aumenta a cada ano, contribui para a quantidade de trabalhos encontrados sobre o assunto. O termo “análise térmica” compreende um número de procedimentos analíticos para efeitos térmicos resultantes de mudanças físicas ou químicas durante o aquecimento de materiais. A análise pode ser absoluta ou comparativa, e permite conclusões sobre a composição, estrutura, e comportamento físico-químico dos produtos sob teste.

Apesar disso, a correlação entre parâmetros obtidos dessas análises e as propriedades anticorrosivas das tintas não é comum. A pesquisa em revestimentos anticorrosivos se restringe normalmente à avaliação da influência dos pigmentos [37] sobre a estrutura dos polímeros.

A calorimetria exploratória diferencial (Differential scanning calorimetry (DSC)), a análise termogravimétrica (Thermogravimetric analysis (TGA)), em combinação com termogravimetria diferencial (Differential thermogravimetry (DTG)) são as técnicas mais populares. A técnica da corrente termo-estimulada (Thermostimulated current (TSC)), desenvolvida em 1964 por Bucci e Fieschi [38] também vem sendo utilizada nos últimos anos em estudos de tintas epóxi à base d'água [39,40].

A calorimetria exploratória diferencial registra a diferença de temperatura (ou fluxo de calor) entre a amostra a ser analisada e um padrão, termicamente inerte na faixa de temperatura em estudo. Assim, amostras e padrão, ao serem colocados em um forno e submetidos a um mesmo programa de temperatura, deveriam estar sempre à mesma temperatura. As medições de DSC fornecem informações sobre os efeitos térmicos que são caracterizados por uma mudança na entalpia e pela faixa de temperatura, como o comportamento de fusão, cristalização, transições sólido-sólido e reações químicas, que ocorrem liberando (processos exotérmicos) ou absorvendo calor (processos endotérmicos). Mudanças na inclinação da linha de base, ocorrendo em processo endotérmico, estão associadas à temperatura de transição

vítrea do polímero (T_g). Essa mudança marca a mudança de um comportamento frágil (abaixo de T_g) para um comportamento dúctil (acima de T_g). Uma vez que a capacidade calorífica também é medida, uma alteração dessa capacidade, semelhante ao que ocorre na transição vítrea, também pode ser determinada. Na Figura II.1 observamos um diagrama esquemático das informações típicas fornecidas pelo DSC para amostras de polímeros, onde temos, entre outros eventos,

Transição vítrea (T_g); Calor específico; Fusão;

Evaporação da umidade; Volatilização de plastificantes;
Degradação térmica;

Parte da curva DSC sem efeitos térmicos, i.e. linha basal

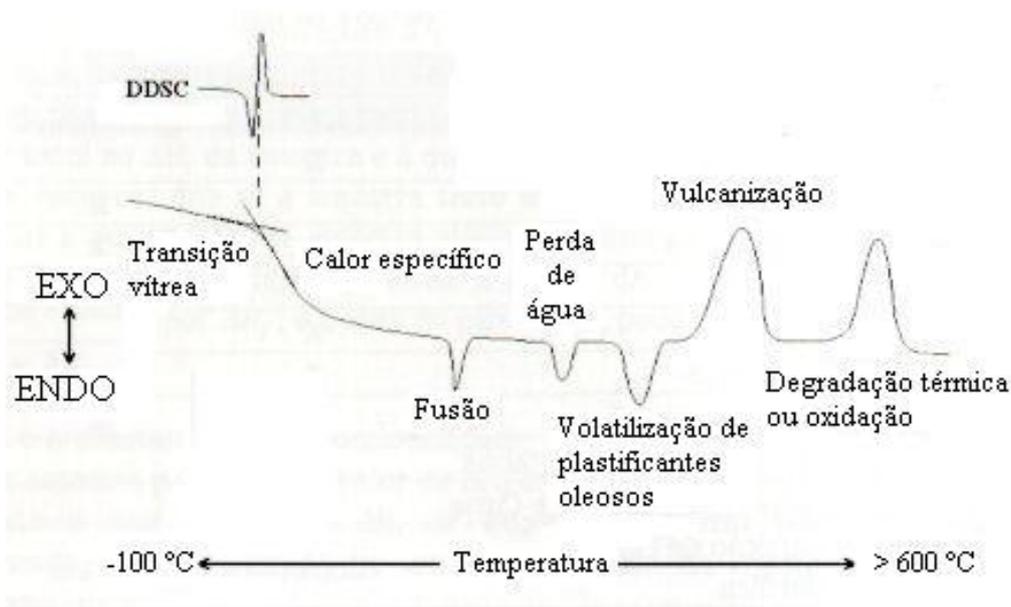


Figura II.1 - Curva típica de DSC para polímeros [67].

No caso das resinas epóxi, o DSC vem sendo utilizado para:

- (1) Caracterização geral de sistemas formados pelo agente de cura/resina epóxi e para comparação da reatividade de sistemas diferentes;
- (2) investigação da cinética de reação;

(3) elucidação do grau de cura em conexão com a temperatura de transição vítrea (T_g).

Na análise termogravimétrica monitora-se continuamente a massa da amostra em função da temperatura. Transições térmicas como fusão e cristalização não são detectadas por essa técnica, pois não há perda de massa envolvida nesse processo. Por outro lado, processos como ebulição, queima, degradação e decomposição podem ser estudados por TGA. Utiliza-se a Termogravimetria derivada (DTG), que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura, para uma melhor visualização dos eventos que ocorrem.

A análise termogravimétrica fornece informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis como solventes ou água, sobre o comportamento de decomposição e conteúdo de cinzas. Na Figura II.2 temos uma curva típica de análise termogravimétrica, onde temos:

- 1 – componentes voláteis (solventes, umidade)
- 2 – perda de água da cristalização
- 3 – decomposição
- 4 – resíduo (cinzas, espessantes, negro de fumo ou fuligem formados durante a decomposição).

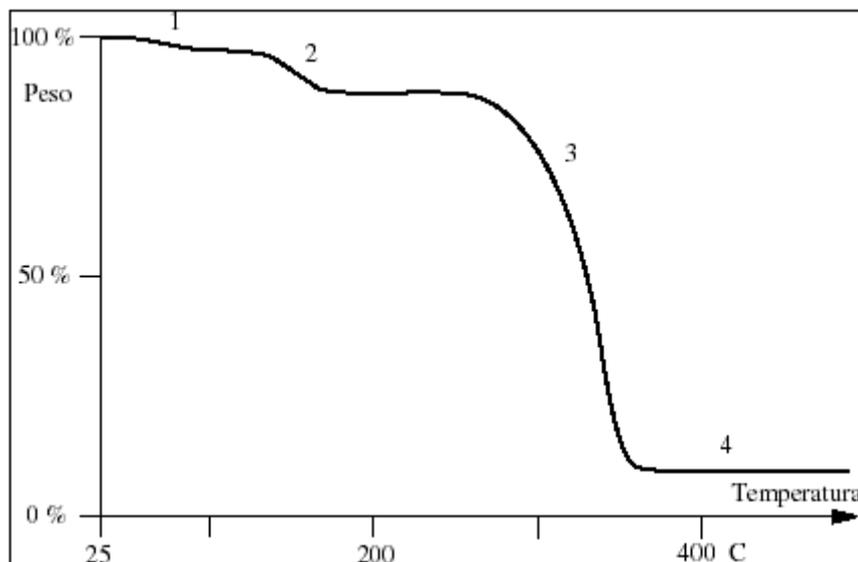


Figura II.2 - Curva de TGA típica [41].

Devido à presença de umidade/solventes/aditivos presos na estrutura dos filmes

estudados, procuramos informações sobre o comportamento dos mesmos nessa situação.

A água absorvida no polímero é dividida geralmente em água livre e água encapsulada [42,43]. As moléculas de água que são contidas no polímero e movem-se facilmente através das microcavidades e dos furos, estão identificadas como a água livre, enquanto que as moléculas de água que estão dispersas na matriz do polímero e unidas aos grupos polares do polímero foram designadas como água encapsulada. A pesquisa [42] sugeriu também que essa água encapsulada que existe na rede do polímero pode estar fraca ou fortemente encapsulada.

De acordo com o modo de absorção de água proposto por Adamson [44], o transporte da água abaixo da T_g é um processo em três fases, em que a água absorvida enche primeiramente o volume livre, a seguir é encapsulada em pontos da rede, e entra finalmente na região de reticulação densa.

A umidade absorvida em uma matriz polimérica pode conduzir a uma larga escala de efeitos. Alguns efeitos nos materiais poliméricos são reversíveis e outros são irreversíveis. A absorção de água nos materiais poliméricos pode causar a plastificação e o inchamento, que são ambos processos reversíveis. A água agindo como plastificante pode diminuir a T_g da matriz polimérica. Ivanova *et al* [45] demonstraram que a introdução de água nos materiais poliméricos causa seu inchamento, que não é causado pela água livre presente, mas pela água encapsulada.

Xu [46], estudando adesivos epóxi, encontrou uma grande perda de massa na região de 365-465°C, devido à decomposição química dos mesmos, e mostrou um aumento da perda de massa após envelhecimento, na região de 50-200°C, sugerindo que a água absorvida estava em estado livre ou levemente encapsulada, e na região de 200-300°C, onde a mesma estaria fortemente encapsulada.

É geralmente aceito que parâmetros cinéticos e de temperatura de degradação confiáveis tais como a temperatura de degradação inicial (initial decomposition temperature (IDT)), a temperatura de taxa máxima de perda de massa (T_{max}), a temperatura de decomposição pelo método integral (integral procedural decomposition temperature (IPDT)) e a energia de ativação para a decomposição térmica (E_t) podem ser utilizados para avaliar a estabilidade térmica de sistemas poliméricos [47].

O IPDT, proposto inicialmente por Doyle [48] pode ser discutido como uma análise térmica quantitativa que contém os produtos residuais de carbono dos materiais

resultantes da degradação a altas temperaturas, por TGA. Quanto maior o IPDT de uma amostra, mais estável termicamente seria a mesma.

Dos resultados de TGA para a determinação do fator de estabilidade térmica de sistemas poliméricos baseados na proposição de Doyle, o IPDT é calculado segundo a equação 1:

$$\text{IPDT } (^\circ\text{C}) = A^*K^*(T_f - T_i) + T_i \quad (1)$$

Onde A^* é a relação da área da curva experimental total definida pela curva de TGA total, K^* é o coeficiente de A^* , T_i é a temperatura inicial experimental e T_f é a temperatura experimental final. Uma representação esquemática das áreas S_1 , S_2 e S_3 , utilizadas para o cálculo de A^* [$A^* = (S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3)$] e K^* [$K^* = (S_1 + S_2)/S_1$] é mostrada na Figura II.3.

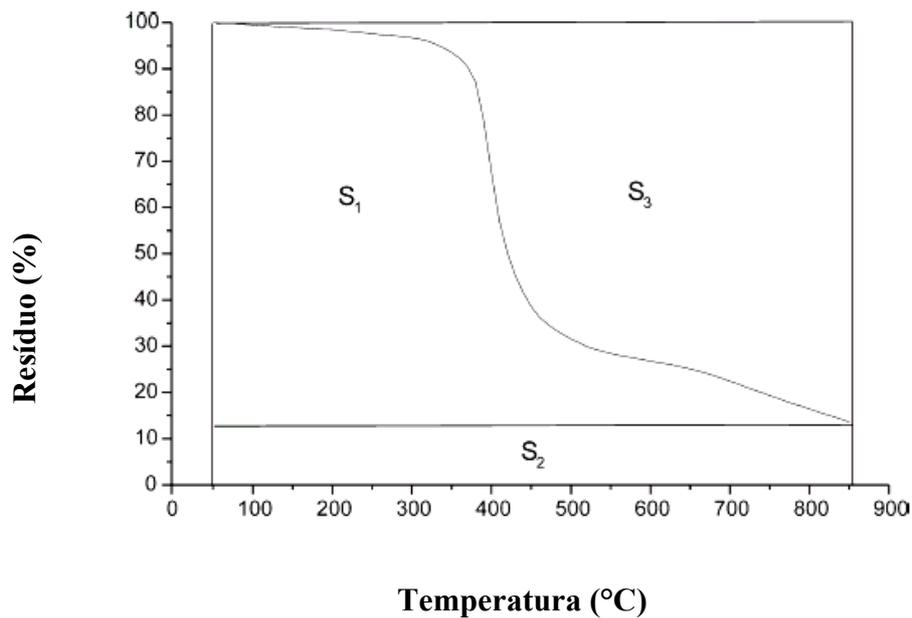


Figura II.3 - Representação esquemática de S_1 , S_2 e S_3 para A^* e K^* [49].

Segundo Doyle [48], o IPDT é bastante reprodutível, tendo significado prático como temperatura de meia-volatilização, ou seja, temperatura na qual os resíduos chegam a 50%.

A relação abaixo mostra os efeitos e propriedades dos produtos que podem ser investigados por meio da análise térmica:

Ponto de fusão, faixa de fusão;

Comportamento de fusão, fração fundida;

Calor de fusão;

Pureza;

Polimorfismo;

Diagramas de fase;

Evaporação, dessorção, vaporização;

Transição vítrea;

Interação, compatibilidade;

Estabilidade térmica;

Estabilidade de oxidação;

Cinética da decomposição;

Análise da composição.

Essas técnicas, em conjunto com impedância eletroquímica (EIS)[50] e outras técnicas tradicionais, podem fornecer informações de relevância [51,52,53,54] sobre as tintas estudadas nesta tese.

III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - MATERIAIS

III.1.1 – CARACTERÍSTICAS DAS TINTAS

A formulação das tintas utilizadas neste trabalho está na Tabela III.1. As tintas foram especialmente desenvolvidas para este trabalho e gentilmente fornecidas pela Akzo Nobel International Ltda.

Tabela III.1 - Características básicas das tintas epóxi poliamidas estudadas (% por peso).

TINTAS	V	A	S	G	F	C
SOL. DE RESINA EPOXI A 65%	67,970	27,965	28,869	26,206	29,681	27,007
AGENTE NIVELANTE	0,459	0,188	0,195	0,178	0,201	0,183
AGENTE UMECTANTE	0,607	0,249	0,258	0,234	0,265	0,242
N-BUTANOL	4,142	7,307	7,313	9,351	4,778	7,628
XILOL	9,664	16,900	16,914	21,611	11,074	16,636
DOWANOL PMA	0,332	0,491	0,486	0,687	0,239	0,217
DOWANOL PM	0,371	-	-	-	-	-
CROMATO DE ZINCO						11,156
FOSFATO DE ZINCO ZP10	-	-	-	-	13,177	-
SHIELDEX AC5 ^(a)	-	-	6,545	-	-	-
SILICA GEL BRANCA N° 33-C	-	-	-	5,941	-	-
ÓXIDO DE FERRO VERMELHO	-	-	5,939	5,391	-	-
AGENTE TIXOTRÓPICO	-	2,457	2,535	2,302	2,792	2,540
AGALMATOLITO	-	30,213	19,212	17,441	23,957	21,799
BARITA	-	7,461	4,745	4,308	6,653	6,055
SOL. DE POLIAMIDA A 45,5%	16,455	6,769	6,989	6,350	7,183	6,537
VALORES TEÓRICOS:						
Peso específico, g/cm ³	0,988	1,291	1,266	1,210	1,404	1,307
Sólidos/peso, %	52,4	61,7	61,2	55,6	69,4	62,4
PVC, %	-	42,2	42,2	42,2	43,9	43,9
PVC/CPVC	N.A.	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87

(a) Ca/sílica

A tinta V não possui carga nem pigmento, enquanto que a tinta A contém somente as cargas. As tintas S, G, F e C constituem as tintas completas, com cargas e seus respectivos pigmentos. As tintas S e G apresentam aproximadamente o mesmo teor

de Shieldex e sílica-gel, assim como a mesma relação PVC/CPVC, a fim de possibilitar a comparação direta entre o desempenho da Ca/sílica e a sílica gel. A manutenção da mesma razão PVC/CPVC também para as tintas F e C tem o mesmo objetivo. Os demais constituintes das fórmulas são idênticos e têm a mesma origem.

Desse modo assegura-se que a única variável entre as tintas S, G, F e C é a pigmentação anticorrosiva. A tinta C, por ser uma tinta reconhecida por seu excelente desempenho, é utilizada para efeito de comparação. Ou seja, todas as formulações estão dentro dos parâmetros sugeridos pelos fabricantes [1,12] para melhor utilização do pigmento.

A sílica gel é uma rede coerente e rígida de partículas tridimensionais de sílica coloidal. É geralmente aceito que a disposição de átomos de silício tem uma configuração tetraédrica e que em meio aquoso suas valências livres tornam-se saturadas com grupos hidroxila, formando grupos silanos, que por sua vez, formam pontes siloxanas (=Si-O-Si=). Desta forma, a superfície da sílica gel promove a adsorção física de água [55].

O único pré-tratamento adotado para a sílica gel foi a moagem úmida em um moinho planetário de alta velocidade (Retsch Tipo PM4, Haan, Germany). A distribuição de tamanho das partículas obtidas nesse procedimento é comparada com a distribuição de tamanho das partículas de Ca/sílica por um analisador Malvern Laser-Diffraction Particle Size Analyser, e mostrada na Figura III.1.

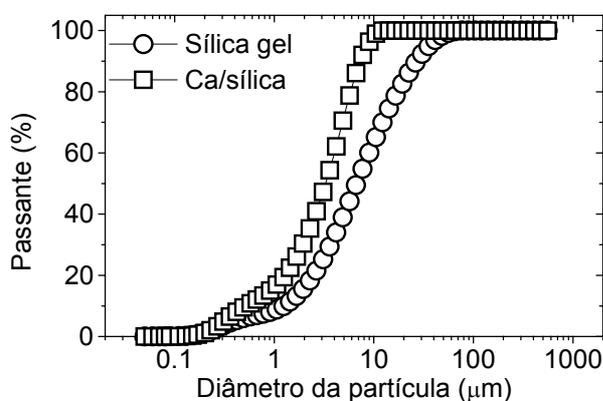


Figura III.1 – Distribuição de tamanho das partículas de sílica gel e Ca/sílica adicionadas como pigmentos anticorrosivos nas tintas G e S, respectivamente.

III.1.2 – PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova consistiam de chapas de aço-carbono AISI 1010 desengraxadas com tolueno e jateadas ao metal branco. Foram utilizadas microesferas de vidro como abrasivo, com granulometria capaz de conferir às chapas de aço perfil de rugosidade de 15 μ m. Os revestimentos foram aplicados por pistola. Além das amostras de aço revestido, foram preparados filmes livres por aplicação de tinta líquida sobre lâminas de acetato, os quais foram destacados manualmente após cura. As espessuras das películas secas foram medidas com equipamento FISCHERSCOPE MMS.

III.1.3 – TIPOS DE AMOSTRAS

Foram preparadas amostras com e sem risco a fim de avaliar não só as propriedades de barreira e inibidoras, como também a perda de aderência e o avanço da corrosão a partir do dano mecânico, para cada tipo de revestimento. As amostras foram preparadas com duas demãos da respectiva tinta aplicada com pistola. Suas espessuras secas foram de aproximadamente 120 \pm 10 μ m. As amostras pintadas foram mantidas por pelo menos um mês a aproximadamente 23°C e 70% de umidade relativa antes dos ensaios.

Na Tabela III.2 estão as espessuras médias das películas de tinta das amostras submetidas aos diversos ensaios.

Tabela III.2 – Espessura média das películas de tinta das amostras ensaiadas (μ m).

	V	A	F	G	S	C
IT-Cl	114,79	109,58	111,05	116,04	118,75	129,17
IT-SO4	115,41	109,58	113,12	115,63	118,96	132,08
Prohesion	116,46	109,05	116,67	120,63	121,87	124,58
Marinho	124,16	123,75	126,25	125,63	126,45	126,87
Industrial	121,25	115,83	123,33	125,42	124,79	126,05

III.2 – ENSAIOS

III.2.1 - IMERSÃO

Em amostras com 7x8 cm foram colados tubos de PVC com 6 cm de diâmetro e 6 cm de altura, o qual era preenchido com a solução de trabalho. Todas as tintas foram ensaiadas em triplicata. Foram empregadas duas soluções de trabalho: NaCl 0,01 M e solução de Na₂SO₄ 0,01M. O tempo de ensaio alcançou os 344 dias para as amostras em meio de cloreto e 359 dias para as em meio de sulfato. O desempenho foi monitorado com medidas eletroquímicas que serão descritas mais adiante. Ao término deste e dos demais ensaios de corrosão foi feita caracterização das amostras com medidas de empolamento pela norma ASTM D714 [56], aderência pela norma ASTM D4541 [57], avanço da corrosão a partir do risco, quando houver, pela norma ASTM D1654 [58] e grau de corrosão no substrato pela norma ASTM D610 [59].

III.2.2 – EXPOSIÇÃO EM CAMPO

Corpos de prova em triplicata com 10x15 cm foram riscados na parte superior e expostos em atmosfera natural em ambientes marinho (Restinga da Marambaia) e industrial (CSN). Foram realizados ensaios de impedância no começo dos ensaios para seleção das amostras. Posteriormente, aos seis meses e um ano, os corpos de prova foram retirados da exposição para inspeção visual e ensaios de impedância, com o objetivo de verificar o comportamento das amostras no ambiente onde estavam expostos.

III.2.3 – ENSAIO ACELERADO

Amostras em triplicata com 10x15 cm foram riscados na parte inferior e submetidas ao teste cíclico Prohesion (ATSM G85) [60], onde o eletrólito de trabalho era NaCl 0,05% + (NH₄)₂SO₂ 0,35%, por 2500 horas. As amostras eram retiradas a cada 250 horas de exposição para inspeção visual, acompanhada de medidas eletroquímicas (impedância) para monitoração do processo de deterioração das tintas.

III.2.4 – IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A impedância das amostras pintadas foi medida em função do tempo de imersão utilizando-se célula clássica a três eletrodos (Figura III.2), que consistia de: 1 - eletrodo de trabalho; 2 - eletrodo de referência; 3 - contra eletrodo de platina; 4 - tubo de PVC com cerca de 60 ml de volume de solução fixado sobre o eletrodo de trabalho.

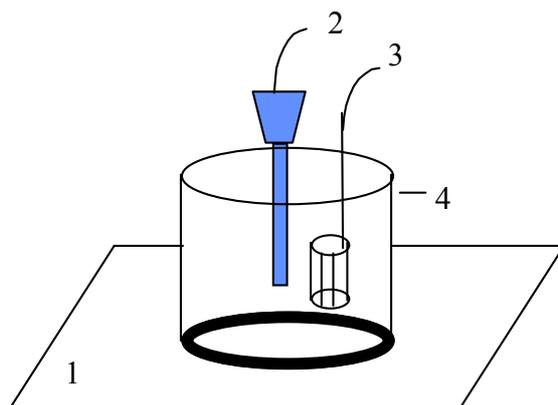


Figura III.2: Célula eletroquímica de 3 eletrodos

Como eletrodos de referência foram utilizados o calomelano saturado (ECS) nos ensaios em meio de NaCl e o eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS) nos ensaios em meio de Na_2SO_4 . Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente em gaiolas de Faraday.

As medidas de impedância dos filmes livres foram realizadas utilizando-se célula de quatro eletrodos. O esquema experimental é mostrado na Figura III.3. O contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho são eletrodos de platina. Os eletrodos de referência 1 e 2 são eletrodos ECS, quando a solução é de cloreto de sódio, ou ESS, quando a solução é de sulfato de sódio.

Os dois lados da célula foram preenchidos com eletrólito de concentração idêntica e as medidas realizadas com diferença nula de potencial entre as duas referências R_1 e R_2 .

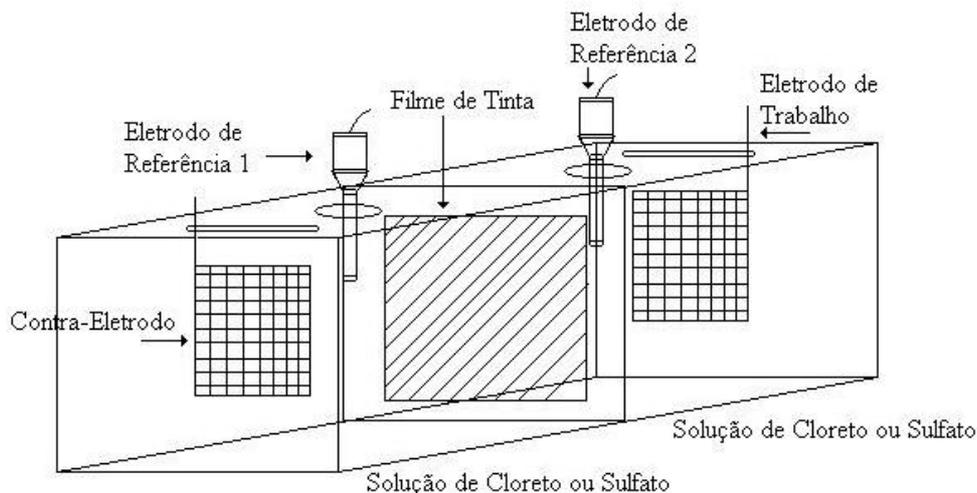


Figura III.3: Célula eletroquímica de 4 eletrodos.

O equipamento utilizado consistiu de potenciostato Omnimetra PG-19, Analisador de Função de Transferência Solartron 1250 controlado por microcomputador através de programa desenvolvido no próprio laboratório e um osciloscópio duplo traço Tektronix TDS 210. Todas as medidas de impedância foram realizadas com regulação potenciostática no potencial de circuito aberto (E_{oc}) das amostras. A faixa de frequência medida foi de 40kHz a 2,5mHz, com sinal senoidal de 10 mV (rms) aplicado.

Cuidados experimentais foram tomados a fim de minimizar e identificar prováveis distorções provocadas pelo instrumental nas medidas em alta frequência. Esses cuidados consistiram na escolha cuidadosa de eletrodos de referência e na adequação dos resistores empregados na amplificação da corrente de resposta.

Os diagramas de impedância são apresentados na forma de Nyquist. Os parâmetros selecionados para estudo do comportamento das tintas foram a resistência (R) e a capacitância (C) obtidas do arco capacitivo em mais altas frequências [61]. R foi obtida por extrapolação do arco ao eixo real, e C foi obtida pela relação $C = (2\pi fR)^{-1}$, onde f é a frequência onde o componente reativo foi máximo (Figura III.4). A mesma metodologia foi empregada na medida de impedância dos filmes livres.

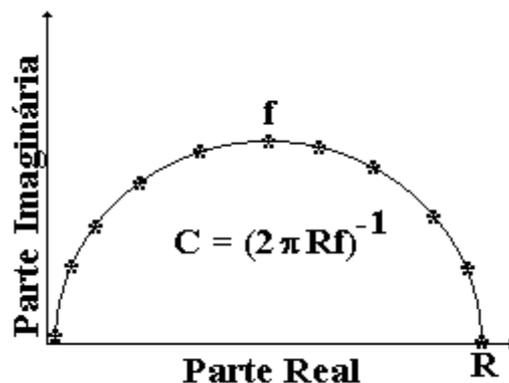


Figura III.4 – Diagrama de Nyquist.

III.2.5 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Foram feitas curvas de polarização com o objetivo de avaliar o efeito inibidor dos pigmentos em extratos dos pigmentos (exceto cromato de zinco) e extratos aquosos dos filmes. Os eletrodos de trabalho (aço-carbono AISI 1010) foram polidos até lixa 320, lavados com água destilada, desengraxados com álcool e secos.

Os extratos dos pigmentos foram preparados adicionando-se 5g de pigmento a 1 litro de solução. A mistura foi mantida durante 4 horas sob agitação e, posteriormente, filtrada. Foram utilizadas as soluções de NaCl 0,01M e Na₂SO₄ 0,01M para a preparação dos extratos. O método descrito foi uma adaptação do procedimento utilizado por Amirudin *et al.* [17].

A preparação dos extratos aquosos dos filmes foi realizada através de uma adaptação da norma ASTM C871 [62]. Os filmes foram macerados (10g), adicionados à água destilada (250 ml) e liquidificados por um minuto. A mistura foi mantida sob agitação a 60°C, por 30 minutos. Após voltar à temperatura ambiente, filtramos a mistura, adicionamos o sal para uma concentração de 0,01M e completamos o volume, para obtenção do extrato.

Curvas anódicas e catódicas foram obtidas com degraus de 40 mV/minuto. A resistência do eletrólito obtida por medidas de impedância foi utilizada nas correções de queda ôhmica. Para os eletrodos de referência foi utilizado o mesmo critério dos ensaios de impedância, com contra-eletrodo de platina.

III.2.6 – PERDA DE MASSA

Cupons de aço-carbono AISI 1010 foram imersos em extratos dos pigmentos (exceto cromato de zinco), semelhantes aos utilizados nas curvas de polarização, por um período de 30 dias. A perda de massa foi avaliada segundo a norma ASTM G1[63].

III.2.7 – PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA E A ÍONS

Nos filmes livres das tintas S, G, F e C foram feitas medidas clássicas de permeabilidade ao vapor d'água segundo norma ASTM D1653 [64]. Foram colocados 25 ml de água destilada em copos semelhantes aos descritos na norma. Após a cobertura dos mesmos com os filmes de tinta procedeu-se à sua pesagem. Durante um período de 30 dias os copos foram mantidos em dessecador com sílica-gel. A perda de massa devido à evaporação de água através dos filmes de tinta era verificada a intervalos de aproximadamente 24 horas. Os resultados são apresentados em gráficos de perda de massa vs tempo.

A permeabilidade a íons (cloreto e sulfato) foi estudada em célula de dois compartimentos separados pelo filme de tinta. Em um compartimento foi colocada água bidestilada. No outro compartimento foi colocada solução de NaCl 0,01 M ou de Na₂SO₄ 0,01M. A permeabilidade foi caracterizada pela passagem do íon através do filme e aumento da sua condutividade no compartimento com a água. Para a determinação da condutividade foi utilizado um condutivímetro RADIOMETER modelo CDM83.

III.2.8 – ENSAIOS DE ADERÊNCIA

Foram realizados ensaios de aderência por tração (“Pull-Off Test” (ASTM D4541)) [57]. Neste teste, um pistão de área conhecida é colado na superfície da amostra. Um sistema de ar comprimido aplica pressões crescentes para destacar o pistão, em um esforço de tração. Além da pressão utilizada para descolar o pistão, deve ser fornecida a natureza e a extensão da falha. Deve-se designar como falha coesiva a que ocorre dentro das camadas, e de adesiva as que ocorrem nas interfaces (entre as camadas ou entre o substrato e a tinta). A porcentagem de área delaminada deve ser indicada. O substrato é designado por A, e a camada de tinta por B. O adesivo é designado por Y, e o pistão por Z. Foi utilizado um equipo PATTI 110, pistão F8.

Os ensaios foram realizados nas amostras após o final dos ensaios de imersão total (≈ 350 dias), ensaio de campo (1 ano) e ensaio acelerado (2500 horas).

III.2.9 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do Infravermelho foram obtidos em equipamento SHIMADZU FT IR-8500 em pastilha de KBr para os primers e em filme para o verniz.

III.2.10 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O equipamento utilizado foi um ZEISS Modelo DSM940A, operando sob tensões de 20 a 25kV, com ampliações de 1000 a 2000X. Uma fita condutora dupla face foi colada sobre uma placa metálica e sobre a mesma foram colocadas amostras de filmes e de pigmentos. Posteriormente as amostras foram recobertas com fina camada de ouro.

III.2.11 – ANÁLISE DIELÉTRICA

Foram feitas medidas de capacitância e perda dielétrica (CapxD) nos filmes livres, para a determinação da constante dielétrica (ϵ') e do fator de perda (ϵ''), em equipamento HP 4194, programa HPVEE, na faixa de frequência de 100 Hz a 40 MHz.

Os filmes livres foram escolhidos dentro de uma faixa de espessura na qual as diferenças estavam em cerca de 10%, com o material supostamente homogêneo. O preparo das amostras para análise envolveu a aplicação de cola prata em ambas as faces dos filmes, em uma área de cerca de 1 cm^2 , de modo que as películas aderentes formadas constituíssem os eletrodos.

III.2.12 – ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA AUGER

Foram obtidos espectros Auger medidos com energia de 3keV utilizando sistema PERKIN-ELMER Physical Instruments, com ultra-alto vácuo de $3,8 \times 10^{-8}$ Torr.

III.3 - ANÁLISE TÉRMICA

Filmes das tintas foram analisados numa primeira série por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e numa segunda por análise termogravimétrica (TGA) após cerca de um mês de cura à temperatura ambiente. Numa segunda série de DSC e TGA, os filmes estavam cerca de um ano guardados em dessecador. Foram analisados também filmes que permaneceram expostos durante seis meses em ambiente industrial.

III.3.1 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Nas análises térmicas de DSC foi utilizado um equipamento PERKIN ELMER DSC7, com taxa de aquecimento de 10°C/min, intervalo de temperatura de -30°C até 200°C, fluxo de nitrogênio de 30 cm³/min e massa da amostra de ≈12 mg em cadinho de alumínio. A T_g foi determinada pelo método da meia altura dos prolongamentos das linhas tangentes à curva antes e após a transição.

III.3.3 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)

A primeira série de análises térmicas por TGA foi feita utilizando-se um equipamento SHIMADZU TGA-50, cadinho de alumínio, atmosfera de ar sintético em fluxo de 50 cm³/min, nas seguintes taxas de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min, no intervalo de temperatura de 30 a 700°C.

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos e das energias de ativação correspondentes a cada perda de massa foram construídas curvas de log β (taxa de aquecimento) *versus* 1/T (K⁻¹) nos vários graus de decomposição, usando o método de Ozawa [65]. O coeficiente angular α fornece a energia de ativação, ou seja, [E_a=α × 8,314 × 2,3] onde 2,3 é o fator de conversão de log para ln e 8,314 é a constante universal dos gases.

A segunda série de análises foi realizada utilizando-se um equipamento PERKIN ELMER TGA-7, cadinho de platina, atmosfera de nitrogênio seco em fluxo de 50 cm³/min, na taxa de aquecimento de 10°C/min, no intervalo de temperatura de 30 a 600°C.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente procedeu-se à caracterização dos materiais utilizados nesta tese com análise de infravermelho (FT-IR). O objetivo foi a certificação do critério de formulação mostrado na Tabela III.1, ou seja, foram utilizados os mesmos componentes (resinas, solventes, aditivos) em todas as tintas. As tintas com pigmentação anticorrosiva (F, G, S e C) são o “somatório” verniz + carga + pigmento.

IV.1 - ANÁLISE DE INFRAVERMELHO (FT-IR)

Apresentamos primeiramente os espectros de alguns dos pigmentos utilizados, bem como do agalmatolito, empregado como carga, na Figura IV.1.

Observa-se uma grande ocorrência de bandas principalmente na região de 400 a 1500 cm^{-1} tanto para o agalmatolito quanto para os outros pigmentos. Observa-se no espectro desses pigmentos, a elevada quantidade de água, revelada pela banda larga entre 3000-3750 cm^{-1} , característica de grupos OH, exceto para o agalmatolito.

O fosfato de zinco, com quatro moléculas de água estrutural, apresenta nessa região banda larga e alta. Nessa região, o pigmento de sílica gel mostra possuir mais água que o pigmento de Ca/sílica, que tem alguns dos seus H^+ substituídos por Ca^{2+} [7]. Da mesma forma, a intensidade da banda de absorbância a 1640 cm^{-1} , que é devida à ligação H-O-H [78], é mais alta no espectro do fosfato que nos da sílica gel e da Ca/sílica. Vemos, no espectro do fosfato de zinco, uma banda a 580 cm^{-1} , que corresponde que corresponde ao modo vibracional anti-simétrico da ligação P-O. Outras bandas do grupo fosfato, como a 1024, 952 e 630 cm^{-1} , estão presentes.

As bandas de absorção em 1090, 790 e 470 cm^{-1} , presentes tanto na Ca/sílica quanto na sílica gel, correspondem aos estiramentos assimétricos, simétricos e de deformação das ligações Si-O-Si, respectivamente. No espectro do pigmento de Ca/sílica, observa-se uma elevação da linha de base em torno de 1550 cm^{-1} que pode ser atribuída ao cálcio, em ligação com oxigênio. Segundo Romagnoli *et al.* [21], as fortes bandas a aproximadamente 1090 cm^{-1} , com ombro em torno de 1150 cm^{-1} , e a banda de menor intensidade a aproximadamente 790 cm^{-1} caracterizariam uma matriz de sílica

amorfa, presentes tanto para a sílica gel como para a Ca/sílica, tornando claro que não se trata de um silicato de cálcio, no caso da Ca/sílica.

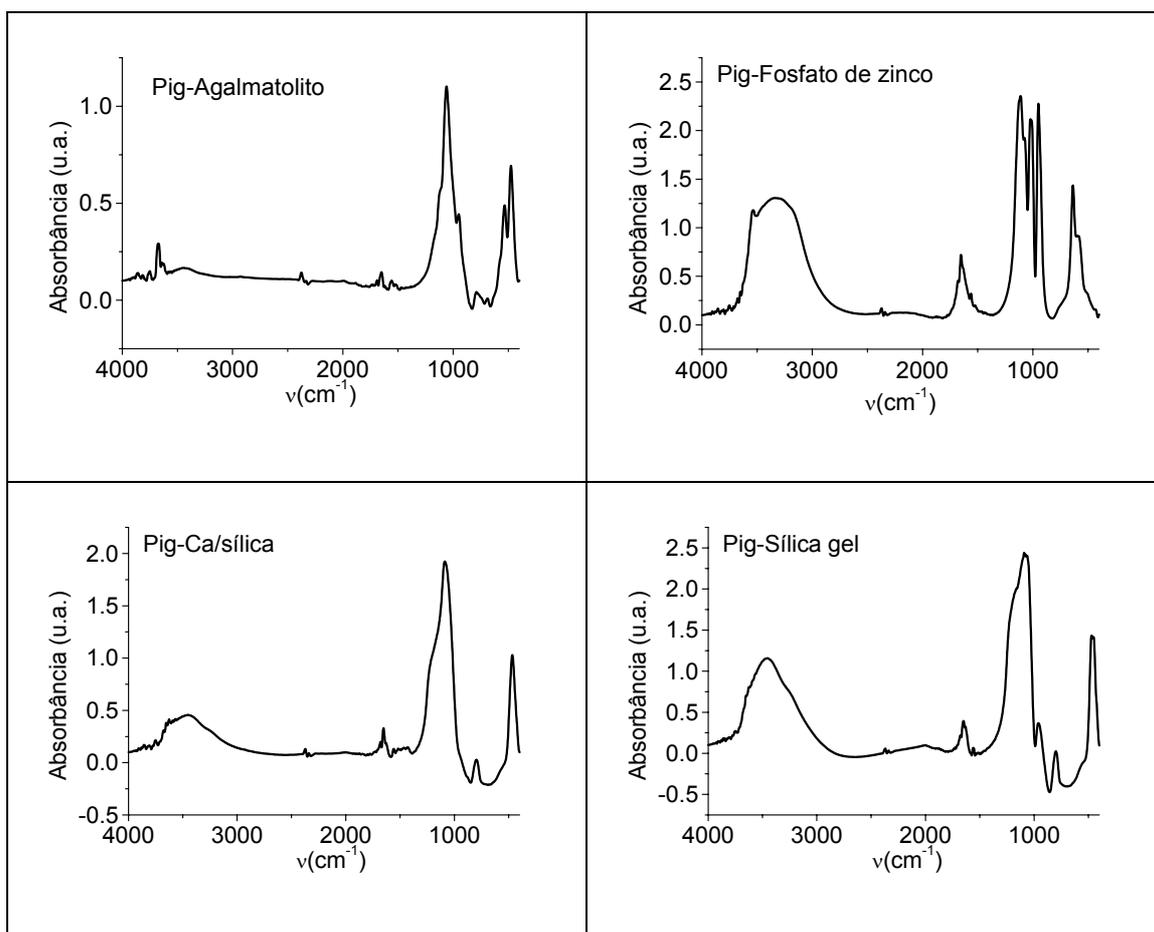


Figura IV.1: FT-IR do agalmatolito e dos pigmentos fosfato de zinco, Ca/sílica e sílica gel.

Na Figura IV.2 temos a comparação entre os Filmes V e A, que são a base dos filmes pigmentados, na parte inferior, o espectro dos pigmentos na parte intermediária e o filme formado com o pigmento em questão, na parte superior.

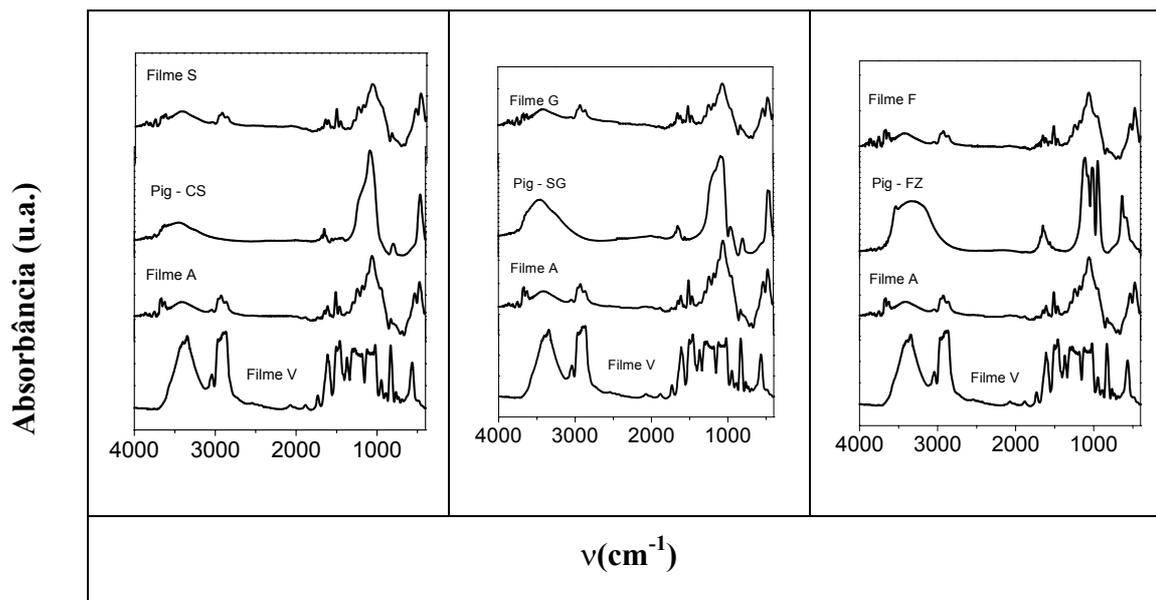


Figura IV.2 - Espectros FT-IR dos filmes V e A, pigmentos Ca/sílica, sílica gel e fosfato de zinco e filmes S, G e F.

O acréscimo do agalmatolito ao filme V mostra uma superposição das bandas características do mesmo sobre as da resina epóxi curada. Os espectros das tintas completas são o somatório do filme A com o respectivo pigmento. Os filmes pigmentados apresentam em comum, entre outras, a absorvância nos seguintes comprimentos de onda [66]:

- 3352 a 3433 cm^{-1} (O-H e N-H);
- 2862 e 2927 cm^{-1} (CH_2 simétrico e assimétrico);
- 1652 cm^{-1} (C=O amida I);
- 1603 a 1607, 1504 a 1508 e 1456 cm^{-1} (C=C de aromático);
- 1558 cm^{-1} (C=N e NH amida II);
- 1465 cm^{-1} (CH_2 e CH_3);
- 1364 a 1365 cm^{-1} (C-H(CH_3) e OH);
- 1236 a 1246 cm^{-1} (C-O-C e N-C terciário); Pela análise FT-IR é possível comprovar a composição das tintas completas. Efetivamente, foram utilizados os mesmos componentes de base e a única diferença está na pigmentação anticorrosiva. A análise da tinta com cromato não foi realizada por falta de disponibilidade do pigmento.

Em seguida, continua-se com a caracterização das tintas por análise de desempenho em ensaios de corrosão.

IV.2 – DESEMPENHO ANTICORROSIVO

Fotografias das amostras ensaiadas estão no Anexo. Na Tabela IV.1 estão os resultados das avaliações quanto ao empolamento (ASTM D714 [56]), corrosão no substrato (ASTM D610 [59]), perda de aderência (ASTM D4541 [57]) e avanço da corrosão a partir do risco (ASTM D1654 [58]).

Pela norma ASTM D714, quanto menor o grau numérico maiores as bolhas, e a quantidade é caracterizada por D (denso), MD (médio-denso), M (médio) e F (Poucos). Pela norma ASTM D610, a área de superfície corroída varia de grau 10 para igual ou menor que 0,01% a grau zero, com área superior a 50% corroída. Pela norma ASTM D4541 indica-se a natureza da ruptura (adesiva ou coesiva) e a porcentagem da mesma. Pela norma ASTM D1654 há uma graduação de 10 (para zero milímetros) a zero (para falhas superiores a 16 mm). Nesta tese optou-se por colocar diretamente os valores em milímetros.

EMPOLAMENTO

A introdução da pigmentação anticorrosiva (F, G, S e C) diminuiu o grau de empolamento comparativamente ao verniz (V) e verniz + carga (A). Entre os pigmentos anticorrosivos, o cromato de zinco se caracterizou por bolhas menores, porém em maior densidade que a sílica gel, Ca/sílica ou fosfato de zinco. Entre esses últimos não houve diferença significativa.

Tabela IV.1 – Resultados de medidas de empolamento (ASTM D714), corrosão no substrato (ASTM D610), aderência (ASTM D4541) e avanço da corrosão a partir do risco (ASTM D1654).

		V	A	F	G	S	C
Empolamento	Imersão em Cl	2MD	2D	4MD	4MD	4M	8D
	Imersão em SO ₄	2D	2D	4M	4M	4M	8D
	Prohesion	10	10	10	10	10	10
	Campo Marinho	10	10	10	10	10	10
	Campo Industrial	10	10	10	10	10	10
Corrosão no substrato	Imersão em Cl	0	1	1	3	3	5
	Imersão em SO ₄	0	1	1	3	3	5
	Prohesion	8	9	9	9	9	9
	Campo Marinho	6	9	9	9	9	9
	Campo Industrial	8	8	9	9	9	8
Aderência Pull-off	Imersão em Cl ⁻	Adesivo A/B 100% 0MPa	Adesivo A/B 100% 3,54MPa	Adesivo A/B 100% 5,99MPa	Adesivo A/B 100% 4,75MPa	Adesivo A/B 100% 2,98MPa	Adesivo A/B 100% 2,59MPa
	Imersão em SO ₄ ⁻²	Adesivo A/B 100% 0MPa	Adesivo A/B 100% 4,72MPa	Adesivo A/B 100% 4,87MPa	Adesivo A/B 100% 5,56MPa	Adesivo A/B 100% 4,7MPa	Adesivo A/B 100% 3,60MPa
	Prohesion	Adesivo A/B 100% 1,81MPa	Coesivo 30% 5,40MPa	Coesivo 10% 7,69MPa	Coesivo 25% 8,5MPa	Coesivo 60% 5,49MPa	Adesivo A/B 100% 5,9MPa
	Campo Marinho	Adesivo A/B 50% 2,70MPa	Adesivo A/B 70% 5,58MPa	Adesivo A/B 40% 6,86MPa	Coesivo 15% 6,04MPa	Coesivo 30% 7,53MPa	Adesivo B/Y 100% 5,96MPa
	Campo Industrial	Adesivo A/B 50% 3,75MPa	Adesivo A/B 45% 6,73MPa	Adesivo A/B 30% 6,45MPa	Coesivo 20% 5,99MPa	Coesivo 70% 8,47Mpa	Adesivo B/Y 65% 4,25MPa
Avanço no risco (cm)	Imersão em Cl	-	-	-	-	-	-
	Imersão em SO ₄	-	-	-	-	-	-
	Prohesion	2,25	1,5	1,69	1,17	1,025	1,07
	Campo Marinho	2,11	0,97	0,525	1,85	0,22	0,42
	Campo Industrial	1,405	0,32	0,34	0,21	0,37	0,27

CORROSÃO NO SUBSTRATO

O efeito anticorrosivo dos pigmentos pode ser verificado ao comparar a avaliação das tintas F, G, S e C com as tintas V e A. A diferenciação é mais sensível nos

ensaios de imersão não só porque eles se prolongaram por bastante tempo, mas provavelmente porque é uma condição que facilita a solubilização dos pigmentos. A avaliação segundo a norma ASTM D610 mostra a área do substrato comprometida com corrosão, mas não traduz o quanto profunda foi essa corrosão. A tinta C (grau 5) teve uma menor área comprometida que F, G ou S, porém com pites bastante profundos. A tinta F teve uma área comprometida bastante grande e semelhante à da tinta A, porém no caso da tinta F a corrosão foi mais superficial. As tintas G e S apresentaram desempenho bastante semelhante entre elas. Nesses casos a corrosão também foi superficial. É interessante observar que a adição da carga (agalmatolito) ao verniz introduziu uma melhora de desempenho que se confirma nos outros itens avaliados. Verifica-se que o comportamento relativo entre as tintas não variou com a natureza do ânion em solução (cloreto ou sulfato).

ADERÊNCIA

A aderência das tintas ao substrato após os ensaios de corrosão foi medida por tração (método pull-off). O método pull-off possibilita uma avaliação mais quantitativa da aderência. Esse método consiste em determinar a resistência do revestimento a um esforço de tração, relacionada com a força de adesão da tinta ao substrato. As falhas podem ser adesivas ou coesivas, ou seja, entre camadas ou intercamadas, respectivamente. A falha de natureza adesiva é mais grave que a coesiva, uma vez que a aderência entre as camadas ou com o substrato está prejudicada. Quanto maior o valor da tração para a obtenção da ruptura, mais forte a ligação quebrada. Nas Figuras IV.3 e IV.4 são apresentados os resultados das medidas de força segundo a norma ASTM D4541 para as diversas condições de ensaio. As colunas em diferentes tons de cinza representam amostras em replicata.

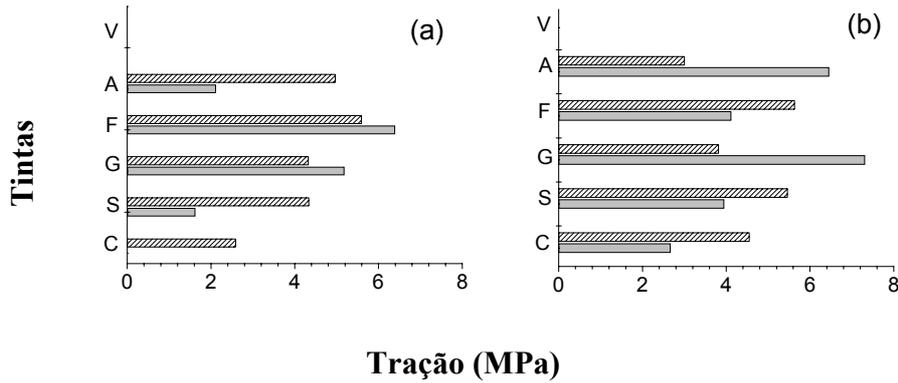


Figura IV.3 – Resultado do teste pull-off das amostras submetidas a ensaio de imersão total: (a) Amostras em meio de cloreto; (b) Amostras em meio de sulfato.

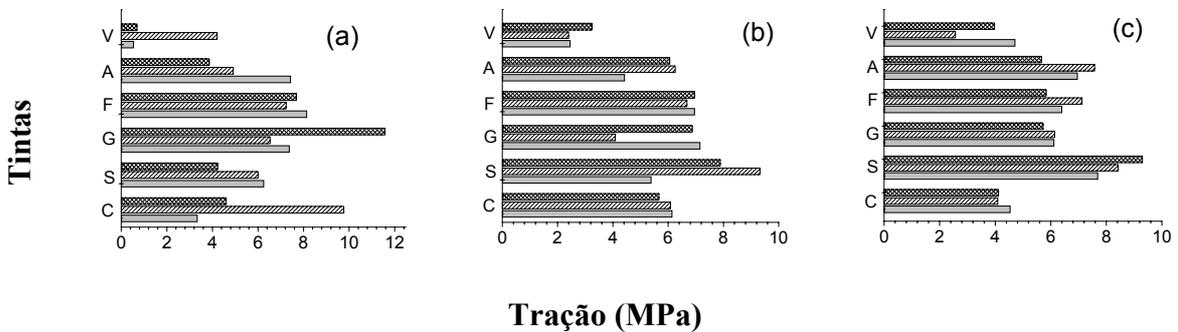


Figura IV.4 – Resultado do teste pull-off das amostras submetidas a ensaio cíclico Prohesion (a), exposição em campo marinho (b) e em campo industrial (c).

Observa-se que os valores obtidos neste teste estão sujeitos a oscilações, daí a importância de realizar essas medidas em replicatas. Os valores apresentados na Tabela IV.1 são a média das medidas realizadas. É interessante observar que a introdução do agalmatolito ao verniz implicou em melhora na aderência conforme mostram as maiores forças de tração aplicadas à tinta A comparativamente à tinta V, que em imersão total apresentou perda total de aderência, já no descolamento dos tubos de PVC. Nos ensaios de imersão e Prohesion não houve diferenciação de comportamento entre as tintas F, G e S. Todas as três apresentaram o mesmo tipo de falha e as forças aplicadas foram maiores que aquelas aplicadas à tinta C. Nos ensaios de campo a tinta F apresentou falha adesiva, enquanto as tintas G e S apresentaram falha coesiva.

Entre as tintas G e S, nos ensaios de imersão e Prohesion, as forças aplicadas à tinta G foram maiores e as áreas de descolamento foram iguais ou menores. É interessante lembrar que a tinta G é pigmentada com sílica-gel, enquanto a tinta S é pigmentada com a Ca/sílica comercial.

Nos ensaios de campo não houve diferenciação clara entre as tintas G e S porque às menores forças correspondiam as menores áreas comprometidas. A tinta C teve o resultado de campo comprometido porque houve falha na cola.

AVANÇO DA CORROSÃO A PARTIR DO RISCO

Essa propriedade é influenciada por duas características das tintas: a aderência e o efeito inibidor dos pigmentos. Ao agalmatolito (rocha constituída basicamente por dois filossilicatos de alumínio: a pirofilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e a muscovita ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)) nunca foi atribuída nenhuma propriedade inibidora. Ele é adicionado à tinta como carga. No entanto, sua adição não só implicou em aumento da aderência, conforme analisado anteriormente, mas também diminuiu sensivelmente o avanço da corrosão em torno do risco. Essa diminuição foi tão importante que o efeito inibidor dos pigmentos nas outras tintas tem que ser avaliado com critério.

Tinta C: a aderência da tinta C nos vários ensaios foi comparável ou menor que da tinta A. Como houve menor avanço da corrosão em todos os ensaios para a tinta C comparativamente à tinta A, pode-se afirmar que o cromato teve efeito inibidor.

Tintas F, G e S: essas três tintas apresentaram melhor aderência comparativamente à tinta A. Portanto, é mais difícil identificar a ação inibidora dos pigmentos. Isso será feito posteriormente com ensaios de perda de massa e eletroquímicos. Contudo, excetuando-se o comportamento discrepante da tinta G no ensaio de campo marinho, pode-se afirmar que as três tintas tiveram comportamento semelhante entre si e muito próximo ao da tinta C pigmentada com cromato.

Como conclusão parcial neste item, pode-se afirmar que as tintas com pigmentos atóxicos comerciais de fosfato de zinco e Ca/sílica apresentaram desempenho muito próximo à tinta pigmentada com cromato de zinco formulada para esta tese. Esses resultados confirmam trabalhos anteriores desenvolvidos no grupo de impedância da COPPE [8,9,37].

Comparando as tintas com fosfato de zinco e Ca/sílica, essa última apresentou melhores índices de proteção anticorrosiva ao substrato, aderência nos ensaios de campo e avanço da corrosão no risco.

Comparando as tintas pigmentadas com Ca/sílica (comercial) e sílica gel não se encontra nenhuma diferença de desempenho que possa justificar a inclusão do Ca^{2+} na estrutura da sílica gel.

A seguir vamos utilizar ensaios complementares a fim de caracterizar mais detalhadamente a influência dos pigmentos sobre as propriedades das tintas. O objetivo é verificar se as diferenças observadas têm origem desde a formação da película, se decorrem das distintas cinéticas de deterioração ao longo do tempo de exposição e/ou sofrem influência da eficiência inibidora dos pigmentos.

Propriedades das películas secas serão avaliadas por análise dielétrica e calorimétrica nos próximos itens.

IV.3 - ANÁLISE DIELÉTRICA

Polímeros na grande maioria são maus condutores de eletricidade [67]. A aplicação de um campo elétrico a um polímero pode levar à polarização da amostra, a qual tem efeito superficial. Se o polímero contém grupos que podem agir como dipolos permanentes, então o campo aplicado causará um alinhamento desses dipolos na direção do campo. Quando o campo elétrico é retirado, os dipolos podem relaxar e voltar à condição aleatória. Na análise dielétrica, geralmente aplica-se à amostra uma variação de voltagem senoidal e estuda-se a polarização dipolar no estado estacionário.

A permissividade dielétrica complexa pode então ser medida e pode ser resolvida em duas componentes:

Parte real - Permissividade (ϵ'), ou constante dielétrica de armazenamento, é proporcional à capacitância, que é a capacidade do material de armazenar carga elétrica.

Parte imaginária - Fator de perda (ϵ''), ou constante dielétrica de perda, representa a energia requerida para alinhar os dipolos, quando abaixo da T_g , e está relacionado à condutividade iônica, quando acima da T_g .

A constante dielétrica (ϵ') de um material homogêneo pode ser calculada a partir de medidas de capacitância em altas frequências pela fórmula:

$$\epsilon' \text{ (cte dielétrica)} = (\text{cap} \cdot L) / (\epsilon_v \cdot A)$$

onde: cap=capacitância (F)

L=espessura do filme (m)

ϵ_v =cte dielétrica no vácuo=8,85e-12 F/m

A=área do filme (m²)

As constantes ϵ' e ϵ'' podem ser estudadas como função da frequência angular, e na região de frequência onde existe uma relaxação ϵ' decresce. A magnitude desse decréscimo ($\epsilon_0 - \epsilon_\infty$) é uma medida da força do dipolo molecular envolvido na relaxação, onde ϵ_0 é a constante dielétrica estática, e ϵ_∞ é a constante dielétrica medida a altas frequências.

Os gráficos de ϵ' e de ϵ'' em função da frequência são mostrados abaixo, nas Figuras IV.5-10, para cada tinta com amostras em triplicata.

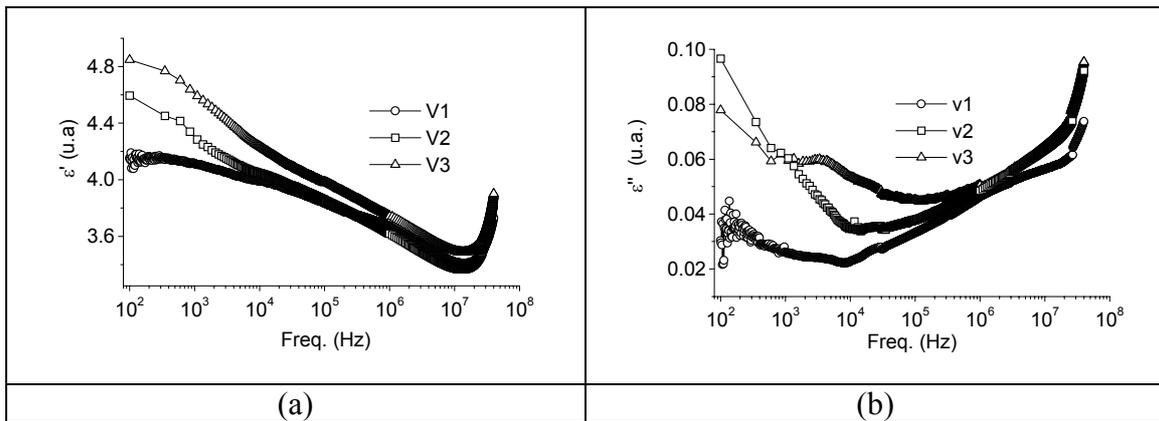


Figura IV.5 – Filme V: gráficos de (a) ϵ' versus frequência; (b) ϵ'' versus frequência.

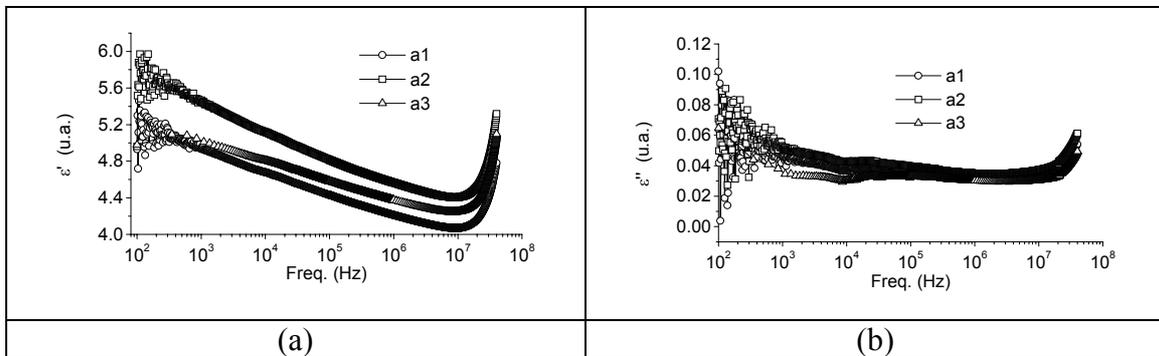


Figura IV.6 – Filme A: gráficos de (a) ϵ' versus frequência; (b) ϵ'' versus frequência.

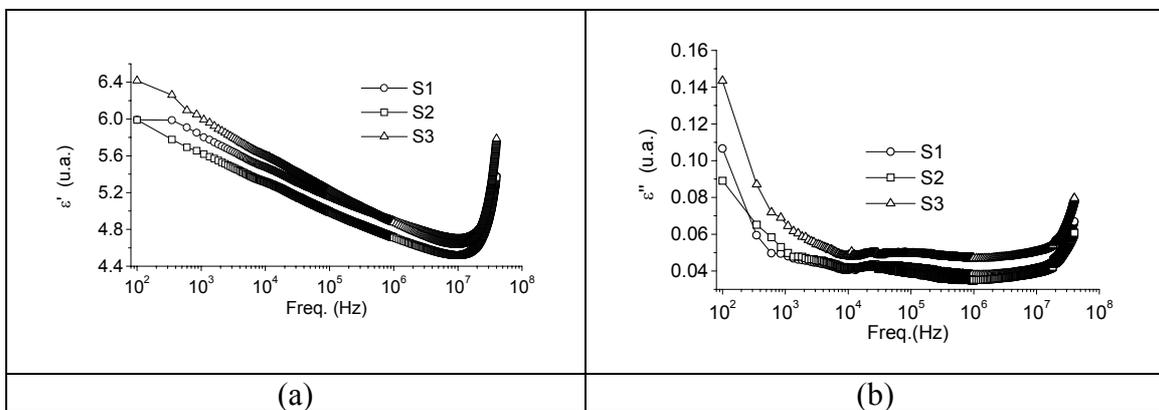


Figura IV.7 – Filme S: gráficos de (a) ϵ' versus frequência; (b) ϵ'' versus frequência.

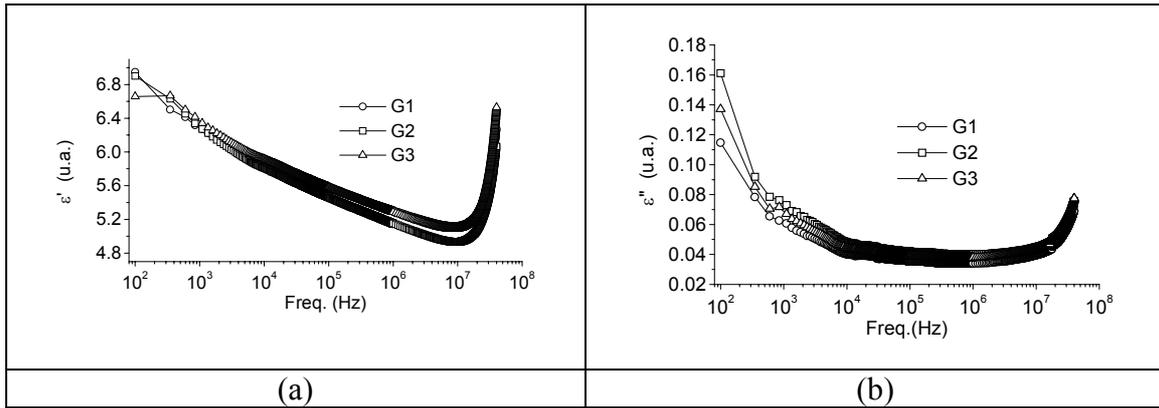


Figura IV.8 – Filme G: gráficos de (a) ϵ' versus frequência; (b) ϵ'' versus frequência.

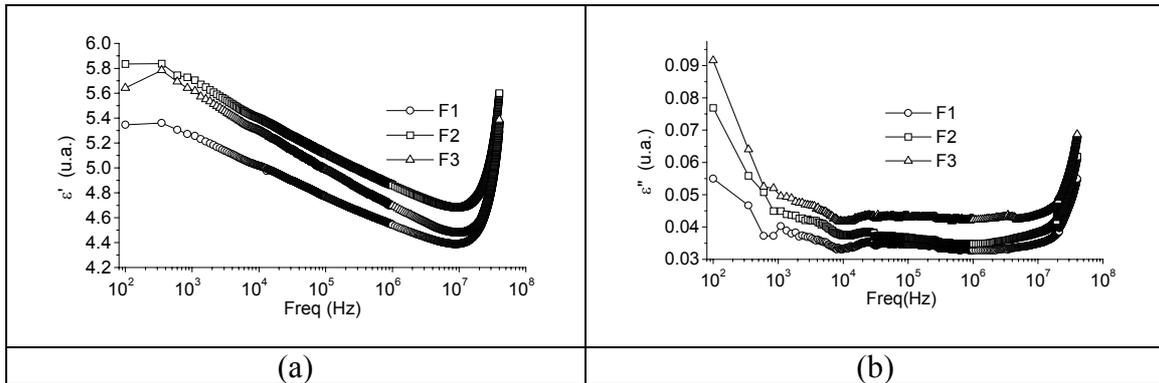


Figura IV.9 – Filme F: gráficos de (a) ϵ' versus frequência; (b) ϵ'' versus frequência.

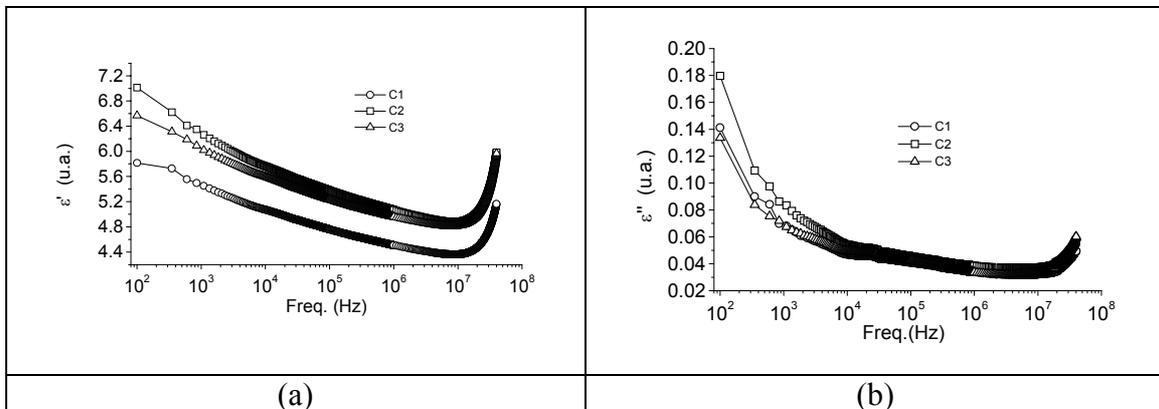


Figura IV.10 – Filme C: gráficos de (a) ϵ' versus frequência; (b) ϵ'' versus frequência.

Como se pode observar, a constante dielétrica de todas as tintas relaxa com o aumento da frequência. A fim de obter valores representativos para cada tinta, na parte linear dos gráficos foram escolhidos valores correspondentes às frequências de 1kHz (ϵ_0) e de 1 MHz (ϵ_∞). Após o que se calculou a constante dielétrica média entre três amostras (ϵ' média), $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ médio e o coeficiente de dissipação médio (ϵ'' médio). Os resultados obtidos estão na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 - Constante dielétrica e fator de perda a 1kHz (ϵ'_0 , ϵ''_0), constante dielétrica a 1 MHz (ϵ'_∞), (ϵ' média), ($\epsilon_0 - \epsilon_\infty$) médio e o coeficiente de dissipação médio (ϵ''_0 médio), para todos os filmes.

Amostra	ϵ'_0	ϵ'_∞	ϵ'_0 Médio	$(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ Médio	ϵ''_0	ϵ''_0 Médio
V			4,3298	0,6535		0,048567
V1	4,1136	3,6685			0,026	
V2	4,284	3,6188			0,0603	
V3	4,5918	3,7415			0,0594	
A			5,1392	0,7548		0,043767
A1	4,9413	4,212			0,0459	
A2	5,4665	4,5663			0,0509	
A3	5,0098	4,3747			0,0345	
S			5,803633	0,9771		0,054
S1	5,8008	4,8954			0,0497	
S2	5,6185	4,7111			0,0479	
S3	5,9916	4,8731			0,0644	
G			6,292933	1,0442		0,066867
G1	6,3407	5,2868			0,067	
G2	6,272	5,1537			0,0729	
G3	6,2661	5,3057			0,0607	
F			5,526067	0,826		0,044867
F1	5,2565	4,5415			0,0402	
F2	5,7055	4,8614			0,0449	
F3	5,6162	4,6973			0,0495	
C			5,911233	1,0659		0,073
C1	6,0186	4,9576			0,0674	
C2	6,2634	5,0695			0,0834	
C3	5,4517	4,5089			0,0682	

Na Figura IV.11 são mostrados os gráficos com barra de erro relativos aos parâmetros calculados na Tabela IV.2

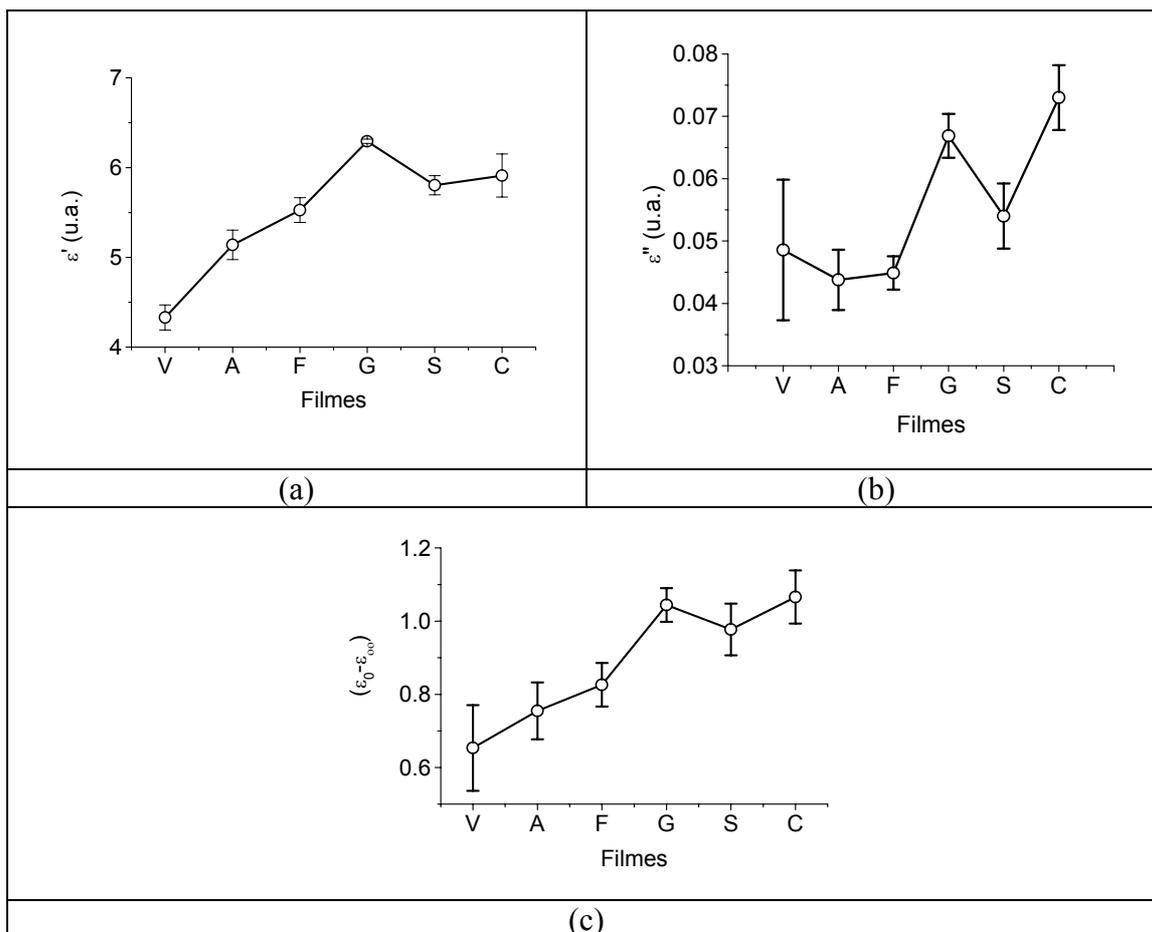


Figura IV.11 – Gráficos com barra de erro de (a) ϵ' médio; (b) ϵ'' médio, (c) $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ médio.

Podemos observar pelos gráficos que a adição dos pigmentos anticorrosivos aumentou a polaridade do material. Todos os parâmetros indicam que as tintas G, S e C são mais polares que a tinta F. Particularmente, o fator de perda (Figura IV.11 (b)) indica que a mobilidade dos dipolos em F é equivalente à do verniz. As tintas G, S e C apresentam as maiores capacidades de armazenar carga (Figura IV.11 (a)), as maiores mobilidades de dipolos (Figura IV.11 (b)) e as maiores forças de dipolos (Figura IV.11 (c)).

De acordo com Piens e De Deurwaerder [68], aumentando a polaridade do revestimento e, conseqüentemente, a densidade de reticulação, a adesão (energia das interações interfaciais, isto é, ligações substrato/revestimento) aumenta, enquanto a aderência (a energia requerida para a separação do revestimento do substrato) do revestimento pode variar em função das tensões internas do filme desenvolvidas durante o processo de cura ou exposição dos mesmos a variações de temperatura ou de umidade relativa, imersão, secagem, envelhecimento, etc.

Em seguida, verificaremos a relação desses resultados com as medidas de aderência pelo método “pull-off” (Norma ASTM 4541[57]).

Na Figura IV.12 estão curvas comparativas dos resultados do teste de aderência “pull-off” com a constante dielétrica.

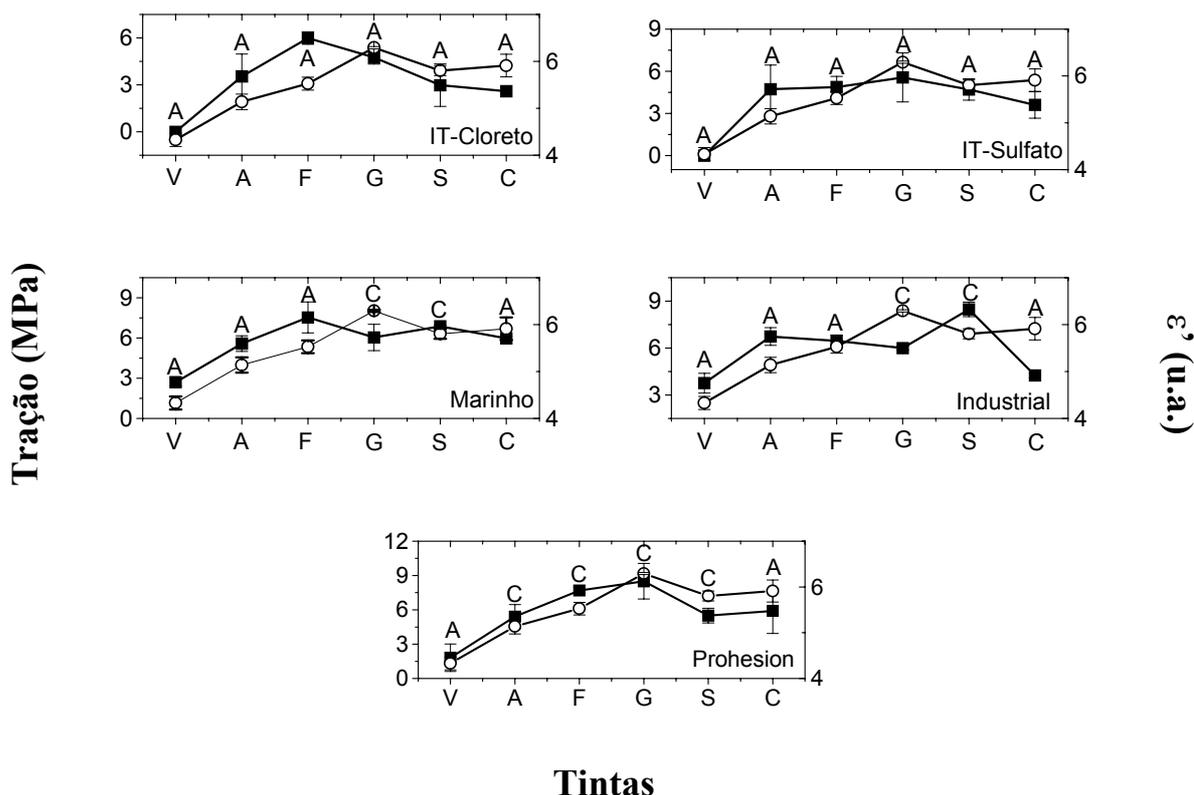


Figura IV.12 – Curvas comparativas entre constante dielétrica (O) e força de tração(■) em medidas de aderência “pull-off” para ensaios de imersão total em NaCl 0,01M, Na₂SO₄ 0,01M, exposição em ambientes marinho e industrial e acelerado Prohesion. Sobre as curvas de tração indicativo do comportamento adesivo(A) ou coesivo (C) da respectiva tinta.

Verifica-se que em muitos casos existe relação direta entre aumento da constante dielétrica e grau de aderência das tintas medido pela força de tração. Particularmente entre V, A e F isso é sempre verdade. Por outro lado, entre as tintas G, S e C existem algumas discordâncias confirmando que a aderência não está relacionada somente com a polaridade do revestimento. Ao longo da exposição das tintas nos ensaios de corrosão outros eventos devem ocorrer que induzirão diferentes graus de aderência ao substrato.

A análise dielétrica foi complementada com análises calorimétricas a fim de caracterizar melhor a influência da pigmentação anticorrosiva sobre a estrutura das películas secas das tintas. Assim, procuramos verificar se as diferenças em desempenho discutidas no item IV.2 têm origem desde a cura das tintas ou se desenvolvem ao longo do processo de exposição. A seguir, discutimos então os resultados obtidos com a análise térmica.

IV.4 - ANÁLISE TÉRMICA

A comparação de tintas baseada em análise térmica é dificultada devido ao número de constituintes das mesmas. Por isso, além das tintas completas (S, G, F e C) foram preparadas fórmulas parciais a fim de auxiliar a interpretação dos resultados. Essas fórmulas foram: V (sem carga nem pigmento) e A (com carga sem pigmento). Além disso, as tintas utilizadas se decompõem em mais de uma etapa e contêm mistura de solventes.

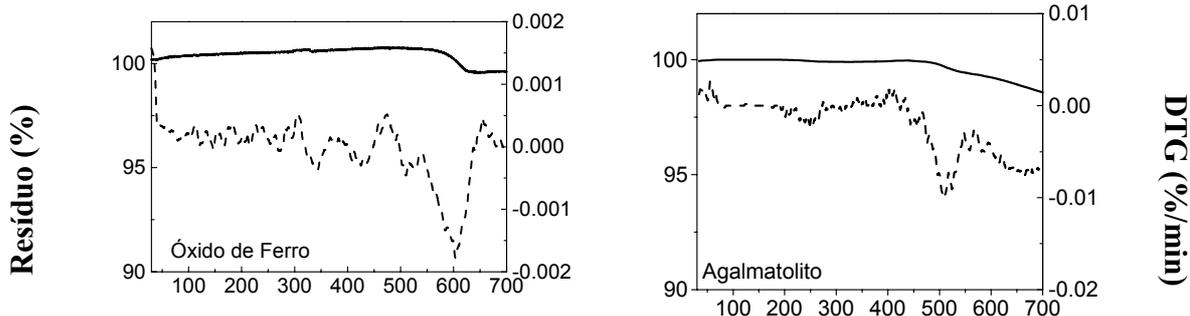
A partir dos dados da Tabela III.1, procuramos obter os pontos de ebulição dos diversos componentes. Uma pesquisa [69] nos fornece os seguintes dados:

- n-Butanol: 117,5 °C
- Xilol: 143 °C
- Dowanol PMA: 146 °C
- Dowanol PM: 120 °C

Os agentes nivelante e umectante pesquisados têm faixa de temperatura de ebulição entre 105 e 290°C, enquanto que o agente tixotrópico tem ponto de ebulição bem mais elevado, por se tratar de uma argila modificada (bentonita).

IV.4.1 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)

Nas Figuras IV.13-15 estão os resultados obtidos para os pigmentos e principal carga (agalmatolito), em atmosfera de ar sintético.



Temperatura (°C)

Figura IV.13 – Curvas de TGA(—)/DTG(---) do óxido de ferro e do agalmatolito, em atmosfera de ar sintético.

Segundo Valenzuela et al. [70], os eventos de decomposição do óxido de ferro são, respectivamente, a perda de água superficial e posterior processo de recristalização após 400°C. Isso está de acordo com o observado para o óxido de ferro utilizado nas tintas S e G, que teve perda de massa mais significativa apenas após os 550°C, com perda de 0,5%. O agalmatolito apresentou perda de massa também mínima, de 1,4%, a partir dos 470°C.



Temperatura (°C)

Figura IV.14 – Curvas de TGA(—)/DTG(---) da Ca/sílica e da sílica gel, em atmosfera de ar sintético.

A Ca/sílica e a sílica gel têm perda de massa em temperaturas relativamente baixas, que pode ser relacionada com sua desidratação, como pode ser observado na

Figura IV.14. Na sílica gel a desidratação é mais rápida, ocorrendo de forma significativa antes de 100°C. A perda de massa menor da Ca/sílica corresponderia a um menor número de pontes de hidrogênio com moléculas de água, devido aos sítios ocupados pelo cálcio.

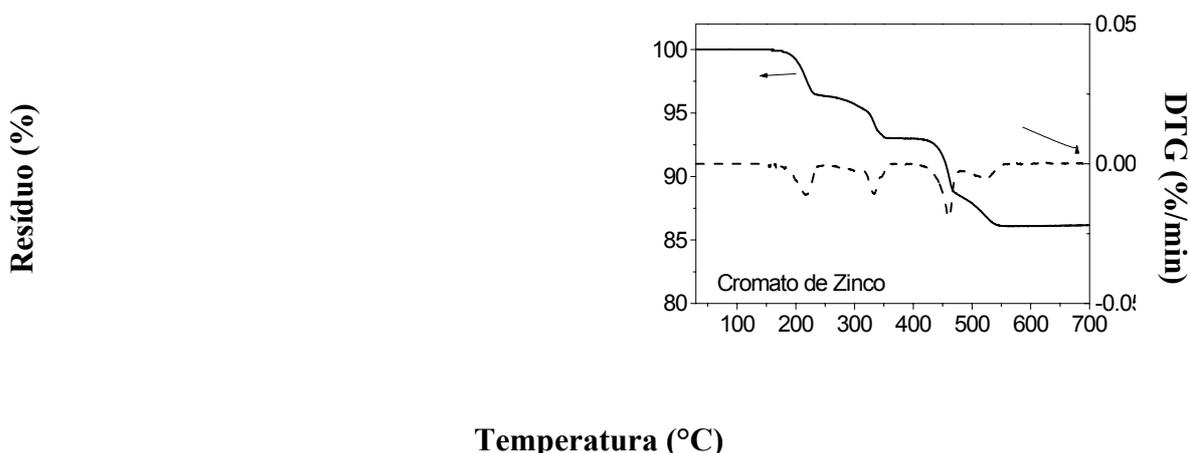
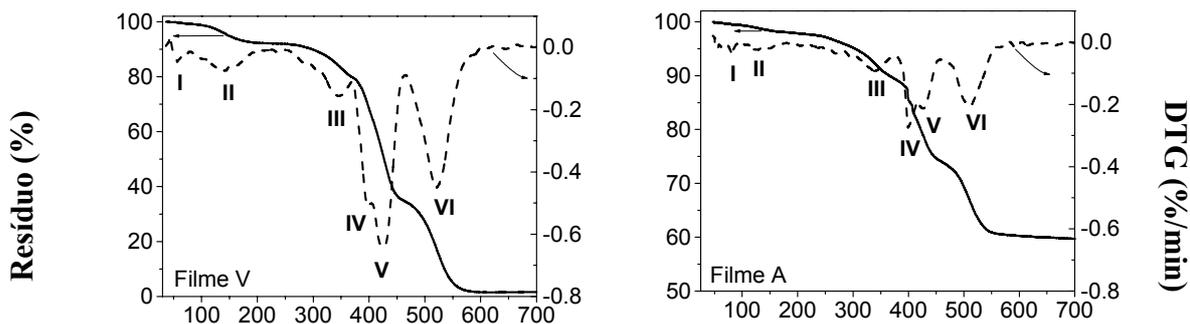


Figura IV.15 – Curvas de TGA(—)/DTG(---) do fosfato e zinco e do cromato de zinco, em atmosfera de ar sintético.

Na decomposição térmica do fosfato de zinco aparecem três picos principais. Segundo Pawlig e Trettin [71], o primeiro pico (50-115°C) está relacionado à água adsorvida no pigmento. O segundo pico (115-190°C) corresponderia ao início da desidratação, quando o pigmento passaria de tetrahidratado para dihidratado, e o último evento da desidratação, com início a 256°C, dá origem a uma fase anidra de $Zn_3(PO_4)_2$.

No cromato utilizado neste trabalho, foram encontrados quatro eventos de decomposição, correspondentes na literatura [72] à formação de ZnO , $ZnCr_2O_4$ e K_2CrO_4 durante a decomposição do mesmo. Segundo Clark e Reinhardt [72], em estudo da decomposição em ar de cromatos de zinco de várias fontes, o único composto no qual ocorreu uma decomposição em quatro etapas foi o $4ZnCrO_4.K_2O.3H_2O$.

Nas Figuras IV.16-18 estão curvas termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) das fórmulas parciais V e A e das tintas completas, obtidas a 10°C/min. Esses resultados foram apresentados no 7º Congresso Brasileiro de Polímeros [73].



Temperatura (°C)

Figura IV.16 – Curvas de TGA(—)/DTG(---) dos filmes V e A, em atmosfera de ar sintético.

Seis eventos de decomposição foram observados para os filmes V e A. Os eventos IV e V do filme A encontram-se modificados devido à presença do agalmatolito. O aumento registrado no evento IV (399°C) e a redução no evento V (427°C) do filme A podem ser indicativos da interação entre estes materiais. A diminuição da intensidade do sexto evento pode reforçar a indicação de interação.



Temperatura (°C)

Figura IV.17 – Curvas de TGA(—)/DTG(---) dos filmes S e G, em atmosfera de ar sintético.

A análise do TGA e DTG do filme G (Figura IV.17) revela cinco eventos de decomposição, com diminuição das temperaturas dos eventos II a V em relação aos eventos III a VI do filme A, implicando em um deslocamento de 36°C no ultimo evento. A maior intensidade do evento V (474°C) é devida à interação com a sílica gel.

Os TGA e DTG do filme S (Figura IV.17) são semelhantes aos do filme G, porém sem o deslocamento de temperatura para o evento IV (406,5°C). O evento V (480°C) tem menor intensidade que o evento V do filme G.

Resíduo (%)

DTG (%/min)

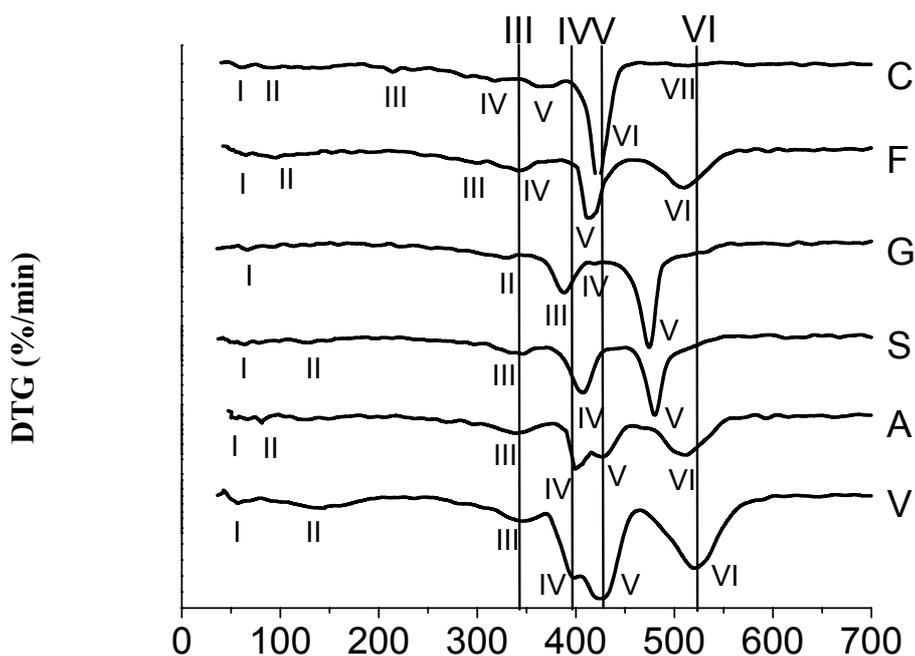
Temperatura (°C)

Figura IV.18 – Curvas de TGA(—)/DTG(---) dos filmes F e C, em atmosfera de ar sintético.

O TGA e o DTG do filme F (Figura IV.18) apresentam seis eventos, sendo que o evento III (342°C) corresponde à perda de água de hidratação do pigmento fosfato de zinco (Figura IV.15). O evento IV (413°C) do filme F corresponde à junção dos eventos IV (339°C) e o V (427°C) do filme A.

O TGA e o DTG do filme C (Figura IV.18) apresentam sete eventos, sendo que os eventos III (212°C) e o IV (318°C) correspondem ao primeiro e segundo eventos do pigmento cromato de zinco (217 e 330°C, Figura IV.15). A degradação em várias etapas do cromato de zinco leva a uma grande intensidade do evento VI (423°C) correspondente à junção dos eventos IV e V do filme A, enquanto há uma grande diminuição da intensidade do evento VII, correspondente ao evento VI do filme A.

Essas variações dos diversos eventos são mais bem visualizadas na Figura IV.19, onde são mostrados comparativamente os DTG dos filmes em estudo.



Temperatura (°C)

Figura IV.19 – Curvas de DTG dos filmes V, A, S, G, F e C em atmosfera de ar sintético. Em destaque os eventos III, IV, V e VI do filme V.

Com base nas informações anteriores, pode-se afirmar, de forma genérica, que os eventos até cerca de 300°C correspondem à saída de água e evaporação de solventes. Entre 300°C e 600°C observam-se quatro picos principais que podem ser atribuídos à decomposição da resina (vide curvas termogravimétricas do filme V, que não possui pigmentação). A intensidade relativa entre esses picos é função da velocidade de variação da temperatura e do pigmento adicionado à tinta. É importante enfatizar a semelhança entre as curvas termogravimétricas das tintas S e G. O estudo da variação dos picos (intensidade e deslocamento de temperatura) fornece dados sobre a cinética de decomposição do material. A seguir apresentaremos alguns desses dados a fim de melhor caracterizar o efeito dos pigmentos. A identificação das reações propriamente ditas exige o acoplamento de uma técnica espectroscópica, o que não foi possível nesta tese e deixamos como sugestão para trabalho futuro.

A partir das curvas termogravimétricas foi possível obter os dados da Tabela IV.3, onde estão a temperatura de 10% de perda de massa, que pode ser atribuída à perda de água/solventes/aditivos, e a porcentagem residual à temperatura de 600°C.

Alguns autores empregam esses dados como indicativos da estabilidade térmica dos filmes [74].

Tabela IV.3 - Temperatura de 10% de perda de massa e quantidade residual à temperatura de 600°C obtidos a partir de TGA de filmes das tintas em ar sintético.

Sólidos por peso da Tabela III.1.

Tinta	Temp. 10% perda peso	Res. 600°C (%)	Sólidos/peso (%)
V	297,7	1,5467	-
A	365,4	60,2516	61,7
S	344,6	60,1195	61,2
G	347,5	54,4161	55,6
F	320,8	60,1808	69,4
C	326,9	61,3487	62,4

Como podemos observar na Tabela IV.3, o peso residual dos filmes nos termogramas corresponde ao conteúdo de sólidos dos mesmos. A única exceção é a tinta F. Provavelmente, isso se deve às águas de hidratação que são consideradas no cálculo de sólidos/peso e que não permanecem na temperatura de 600°C. Os dados mostram que a pigmentação aumenta a estabilidade térmica do material. Isso pode ser visualizado pela temperatura correspondente a 10% de perda de peso e também pela Figura IV.20, onde é mostrado o deslocamento para a direita das curvas termogravimétricas das tintas pigmentadas em relação à tinta V. Um outro fato que se torna muito evidente nessa figura é a maior perda percentual da tinta G, que pode ser explicada pelo maior teor de água adsorvida no pigmento, conforme visto na Figura IV.14, e também pela maior porcentagem de substâncias voláteis empregadas na fórmula dessa tinta, conforme mostra a Tabela III.1.

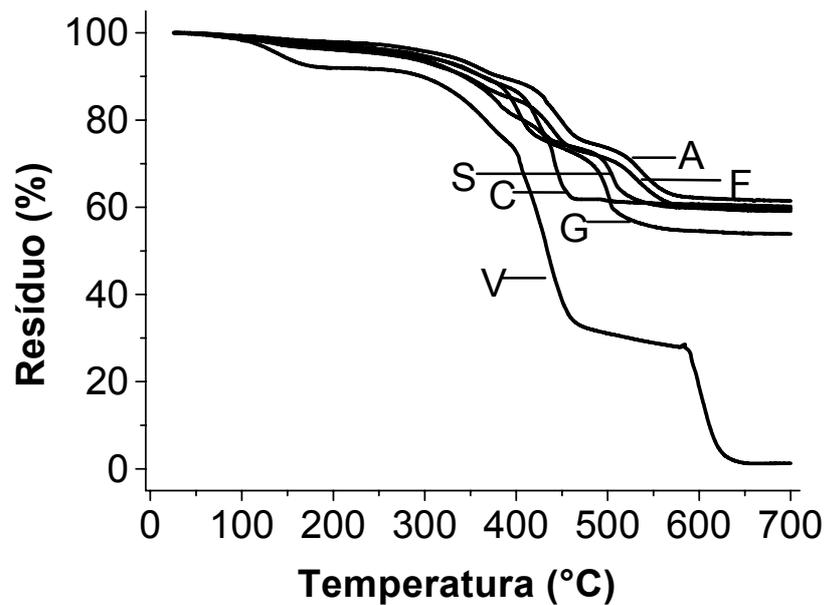


Figura IV.20 – Curvas termogravimétricas dos filmes V, A, S, G, F e C a 10°C/min em atmosfera de ar sintético.

Um outro parâmetro que se relaciona com composição e propriedades estruturais dos materiais é o IPDT, temperatura correspondente à volatilização de 50% da massa das amostras. A fórmula para o cálculo do IPDT foi apresentada no Capítulo II.

O IPDT em meio de ar sintético para filmes em estado inicial, assim como os parâmetros utilizados no seu cálculo, está na Tabela IV.4.

Tabela IV.4 – IPDT (°C) para amostras submetidas à TGA em atmosfera de ar sintético.

Filme	A*	K*	Tf (°C)	Ti (°C)	IPDT (°C)
V	0,580	1,028	699,9	36,27	432,62
A	0,823	3,635	700	46,83	2003,14
S	0,813	3,741	700	36,84	2055,27
G	0,793	3,117	700	35,72	1678,82
F	0,795	3,466	699,9	41,83	1855,53
C	0,801	4,162	699,9	39,72	2243,42

Percebe-se que para tintas com teor de sólidos maior que 50%, e com compostos inorgânicos com temperaturas de ebulição elevadas, como as utilizadas nesta tese, o IPDT deixa de fornecer informação relevante sobre o comportamento térmico da resina, e passa a mostrar a estabilidade principalmente dos pigmentos/cargas adicionadas.

Como verificado na Tabela IV.4, enquanto que para o filme V o IPDT chega aos 432°C, as tintas pigmentadas tem um valor superior a 1600°C.

A cinética propriamente dita de degradação térmica das tintas pode ser caracterizada pela aplicação do método de Osawa [65] aos dados termogravimétricos. O parâmetro que se obtém é a energia de ativação (E_a). Para isso foram realizados ensaios com velocidades de aquecimento distintas (5, 10, 20, 30 e 40°C min⁻¹), como ilustrado na Figura IV.21, para os filmes V e F. Através da inclinação dos gráficos do logaritmo da velocidade de aquecimento ($\log\beta$) versus 1/T para cada faixa percentual de perda de massa obtém-se a energia de ativação (E_a) do processo de degradação térmica.

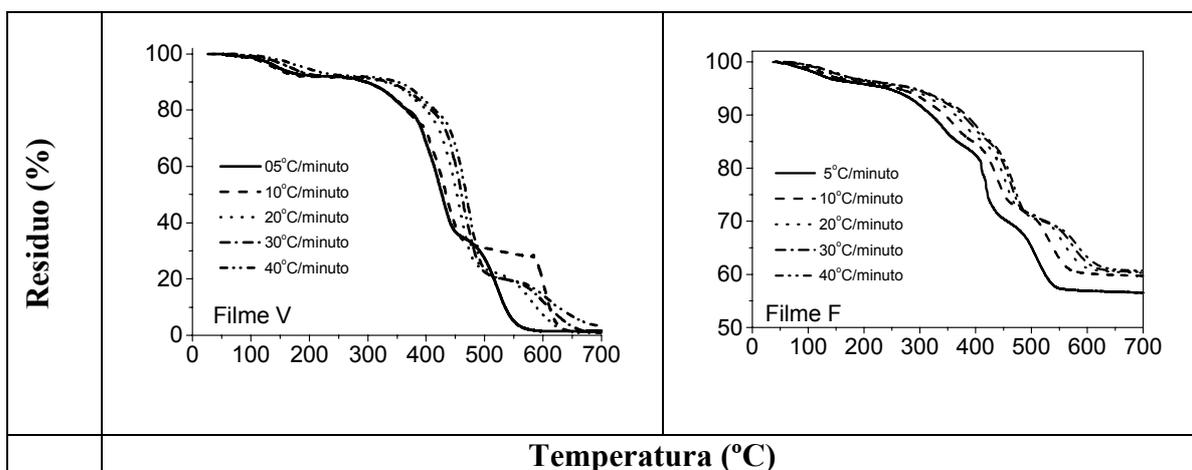


Figura IV.21 – Curvas termogravimétricas dos filmes V e F a diferentes velocidades de aquecimento.

Para uma perda de massa de 22%, e considerando a curva de 5°C/min como próxima do estado estacionário, verifica-se um deslocamento em função da velocidade de varredura de 46,3°C, para a tinta F. Ou seja, a perda de massa de 22% se dá a uma temperatura de 410,5°C na velocidade de aquecimento de 5°C/min, e a 456,8°C/min na velocidade de aquecimento de 40°C/min, para essa tinta. Para a tinta V, o deslocamento é de 46,2°C, para a perda de massa de 22%. A cinética será tanto mais lenta quanto maior o deslocamento relativo em cada perda de massa (aumentando a velocidade de aquecimento, para que o mesmo fenômeno ocorra, precisa-se de uma temperatura mais alta). Isso é visualizado de forma mais completa pela energia de ativação (E_a). Desta forma, para uma perda de massa de 22%, as tintas V e F teriam a mesma E_a , uma vez que o deslocamento de temperatura nessa perda de massa é idêntico para ambas. Quanto maior o deslocamento, menor a energia de ativação. Quanto maior a E_a , maior a sensibilidade à variação de temperatura.

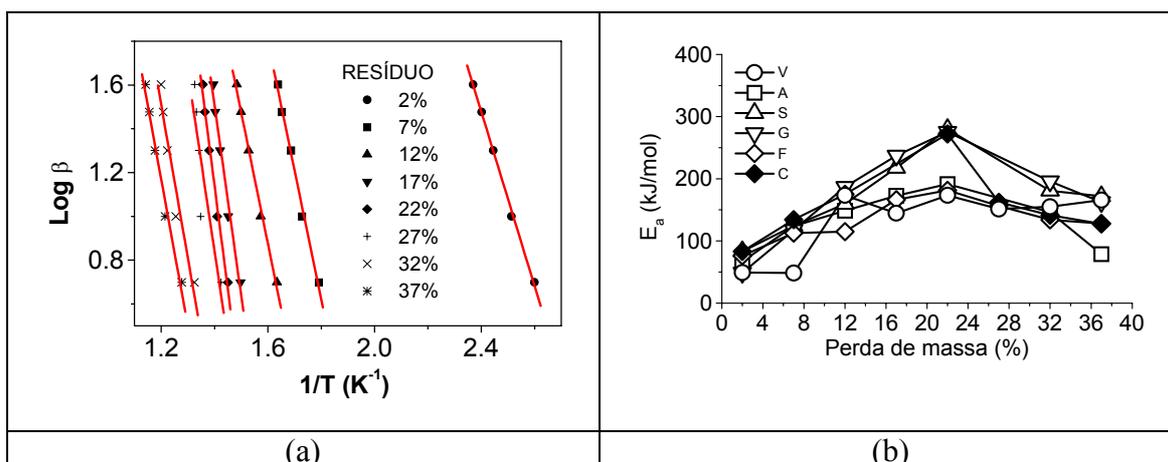


Figura IV.22 – Gráficos de: (a) $\log \beta$ versus $1/T$ (K⁻¹) do filme F; (b) Energia de ativação (E_a) dos filmes livres.

A Figura IV.22 (a) ilustra um gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ (K⁻¹) do filme F, e na Figura IV.22 (b) tem-se a variação da energia de ativação para cada tinta com o grau de decomposição das mesmas. Entre os filmes com pigmentos anticorrosivos, pode-se observar que a energia de ativação das tintas G e S são semelhantes, e maiores que a da tinta F nas principais etapas de decomposição da resina, entre 10 e 30% de perda de massa.

Tentou-se complementar a análise calorimétrica com a avaliação do efeito dos pigmentos sobre o processo de envelhecimento das tintas completas com filmes livres expostos durante seis meses em atmosfera industrial. As curvas termogravimétricas desses filmes estão na Figura IV.23 comparativamente a filmes novos. Essas análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio devido única e exclusivamente à mudança de equipamento.

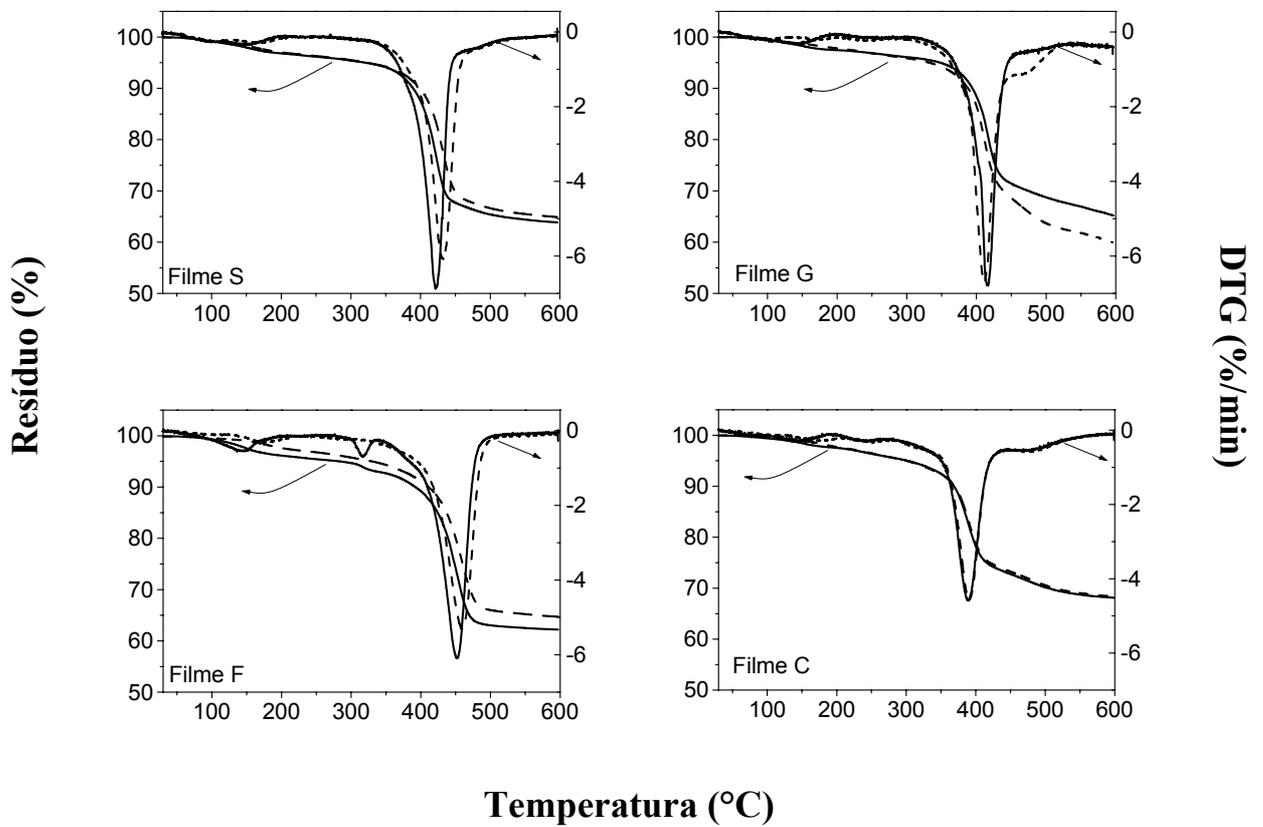


Figura IV.23 – Curvas de TG/DTG das amostras em estado inicial (—) e após 6 meses de exposição em ambiente industrial (---), em atmosfera de nitrogênio.

De um modo geral, observa-se um pequeno deslocamento das curvas termogravimétricas para a direita, o que é coerente com a degradação da resina pelos raios UV durante a exposição atmosférica. Isso pode ser comprovado por MEV desses filmes, conforme mostrado na Figura IV.24.

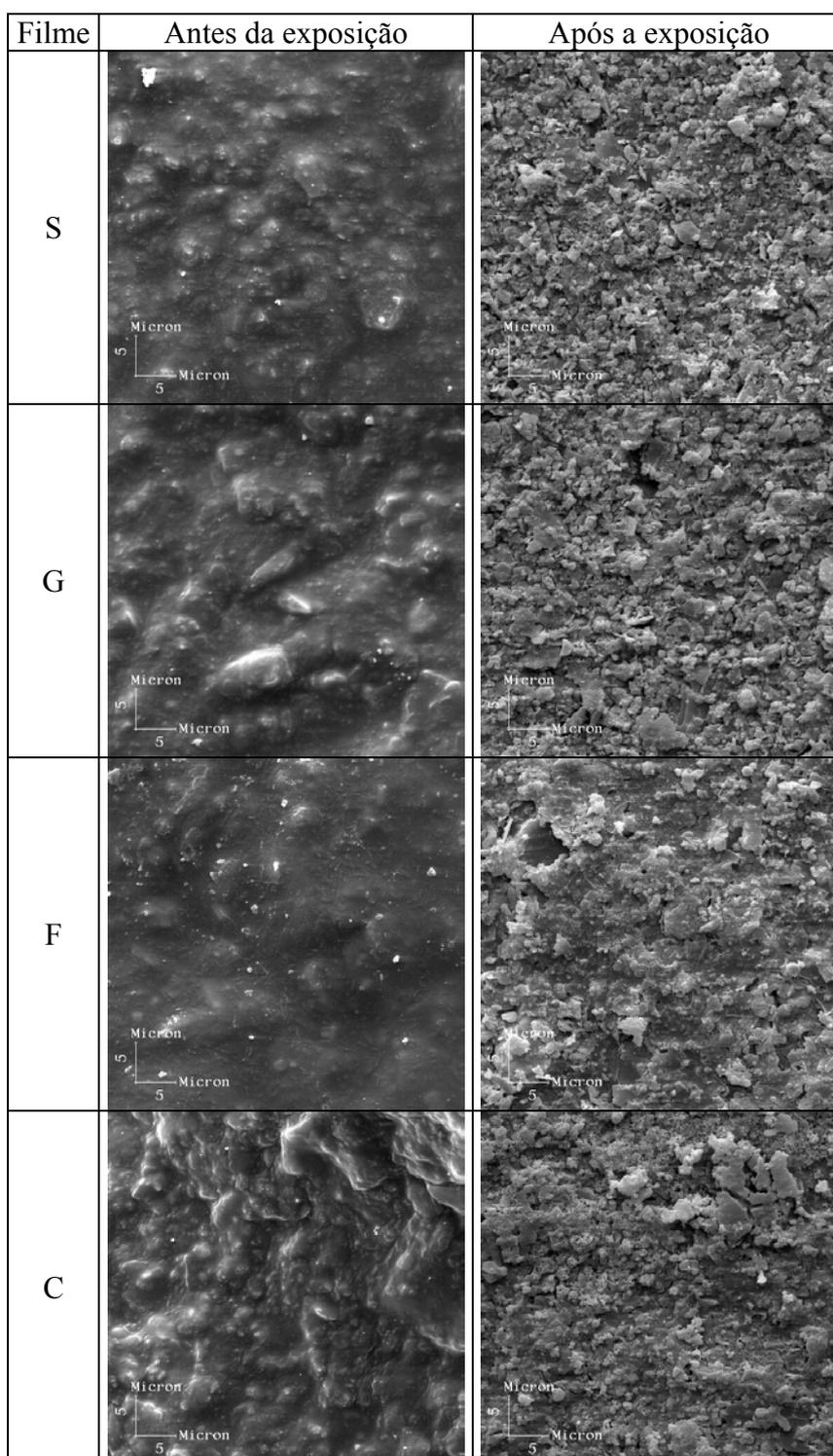


Figura IV.24 - Fotos dos filmes S, G, F e C antes e após exposição de seis meses em ambiente industrial (ampliação 2000X).

A maior quantidade de pontos “brancos” nas micrografias da coluna da direita, deve-se ao gizamento da resina que, no entanto, ocorreu de forma muito superficial, conforme sugerem as curvas termogravimétricas da Figura IV.23 e conforme veremos

mais adiante pela variação da T_g . Com efeito, voltando à Figura IV.23, percebe-se que os resíduos a 600°C praticamente não são alterados quando comparamos filmes novos com filmes envelhecidos. Se o envelhecimento fosse significativo, o resíduo a 600°C deveria ser bem maior nos filmes envelhecidos, devido à maior porcentagem de inorgânicos presentes no material. A mudança mais importante nas curvas termogravimétricas da Figura IV.23 ocorreu na faixa de temperatura compreendida entre 30-350°C, conforme vemos em escala expandida na Figura IV.25.

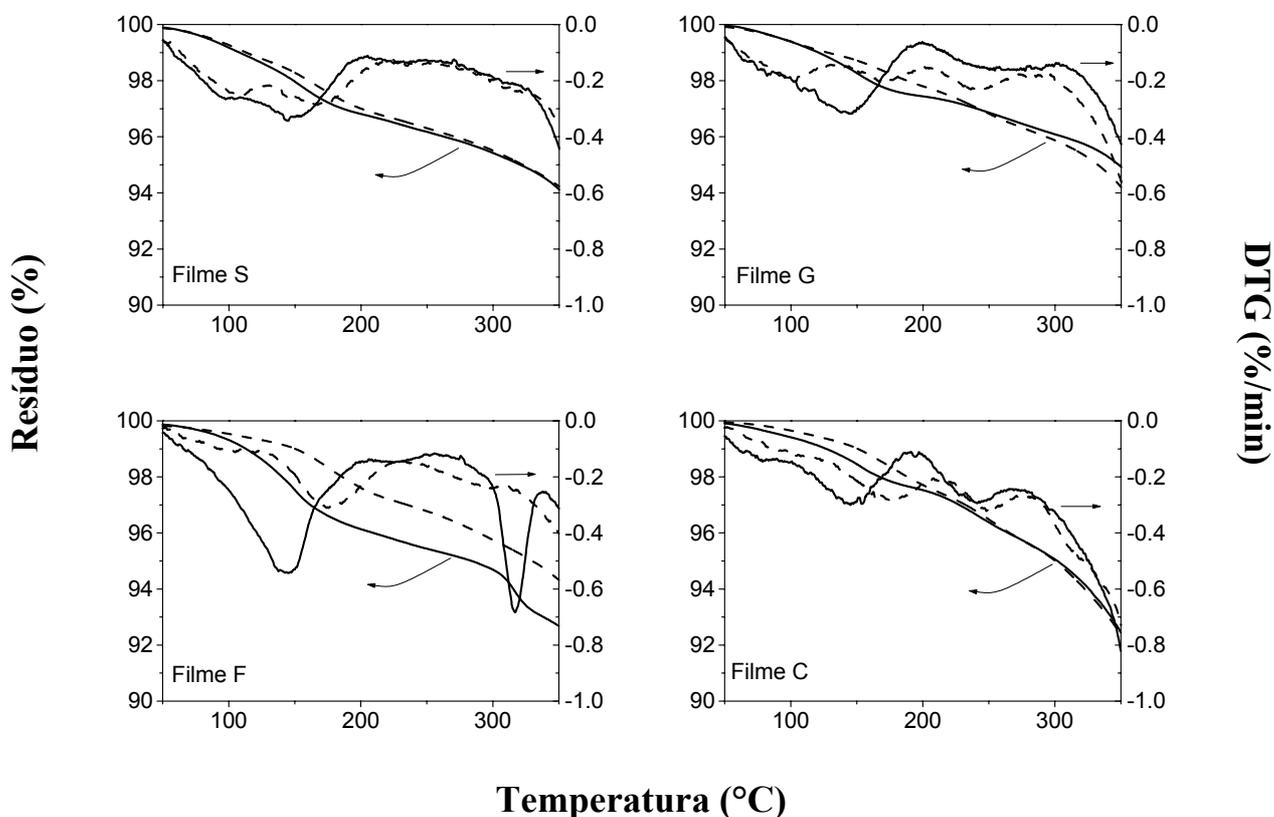


Figura IV.25 – Curvas de TGA/DTG das amostras em estado inicial (—) e após 6 meses de exposição em ambiente industrial (---), em atmosfera de nitrogênio, na variação de temperatura de 50-350°C.

Nessa faixa de temperatura, conforme comentado anteriormente, evidenciam-se os efeitos de volatilização de águas (adsorvida, encapsulada e de hidratação), assim como de solventes e aditivos. O deslocamento das curvas para temperaturas mais altas sugere que a ocorrência desses eventos está relacionada com um maior grau de

encapsulamento dessas substâncias na cadeia polimérica. Para uma mesma temperatura, observa-se pela curva de TGA que houve diminuição desses componentes com o envelhecimento. E pelas curvas de DTG a intensidade dos eventos, ou seja, a perda de massa associada com o aumento de temperatura, tende a diminuir na maioria dos casos.

Esse estudo com os filmes submetidos à exposição atmosférica não possibilitou evidenciar nenhum efeito dos pigmentos sobre o processo de envelhecimento das tintas. O ensaio de exposição atmosférica teria que se prolongar, o que não foi possível.

Constata-se neste item que as curvas termogravimétricas são como a “impressão digital” de cada tinta. As informações obtidas traduzem aspectos estruturais cuja relação com desempenho anticorrosivo não é muito evidente e pouco explorada na literatura. Contudo, coerentemente com a análise de desempenho apresentada no item IV.2, verifica-se grande semelhança entre os parâmetros termogravimétricos das tintas G e S. Particularmente, a energia de ativação reflete a força das interações no próprio polímero e do mesmo com os pigmentos. Portanto, é possível afirmar que o fosfato de zinco promove interações mais fortes com a resina epóxi do que a Ca/sílica ou sílica gel. Para pigmentos cuja ação anticorrosiva depende de sua mobilidade através da rede polimérica, um enlace frouxo seria uma característica boa. Entretanto, é também importante considerar as mudanças estruturais na película quando a mesma é permeada. Isso está intimamente relacionado com a manutenção das propriedades de barreira. Finalmente, a ação inibidora do pigmento quando o mesmo alcança a superfície do metal durante a permeação de agentes corrosivos também deve ser considerada. Todas essas propriedades são complementares e definem a ação anticorrosiva das tintas em ambientes agressivos. Mais adiante cada um desses aspectos é analisado com técnicas apropriadas.

IV.4.2 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Para eliminar a história térmica dos filmes analisados e devido à presença de umidade/solventes/aditivos presos na estrutura dos mesmos, foram realizadas duas corridas de DSC para cada amostra. Primeiramente foi escolhida a faixa de temperatura de - 30°C até 200°C, para que houvesse a eliminação de voláteis (solventes/aditivos) e de umidade que ainda estivessem inclusos. Em seguida a amostra foi resfriada e nova corrida realizada, desta vez no intervalo de - 30°C até 120°C, para determinação final da

T_g . Foi escolhida esta faixa depois de busca na literatura[36,75], onde foi visto que a T_g para epóxis tem grande variação, com valores máximos próximos de 120°C.

As curvas foram derivadas para maior precisão dos pontos de inflexão das mesmas, o que favorece a determinação da T_g .

Nas Figuras IV.26 e IV.27 são apresentadas as curvas de DSC para amostras novas (condição inicial), primeira e segunda corrida, respectivamente.

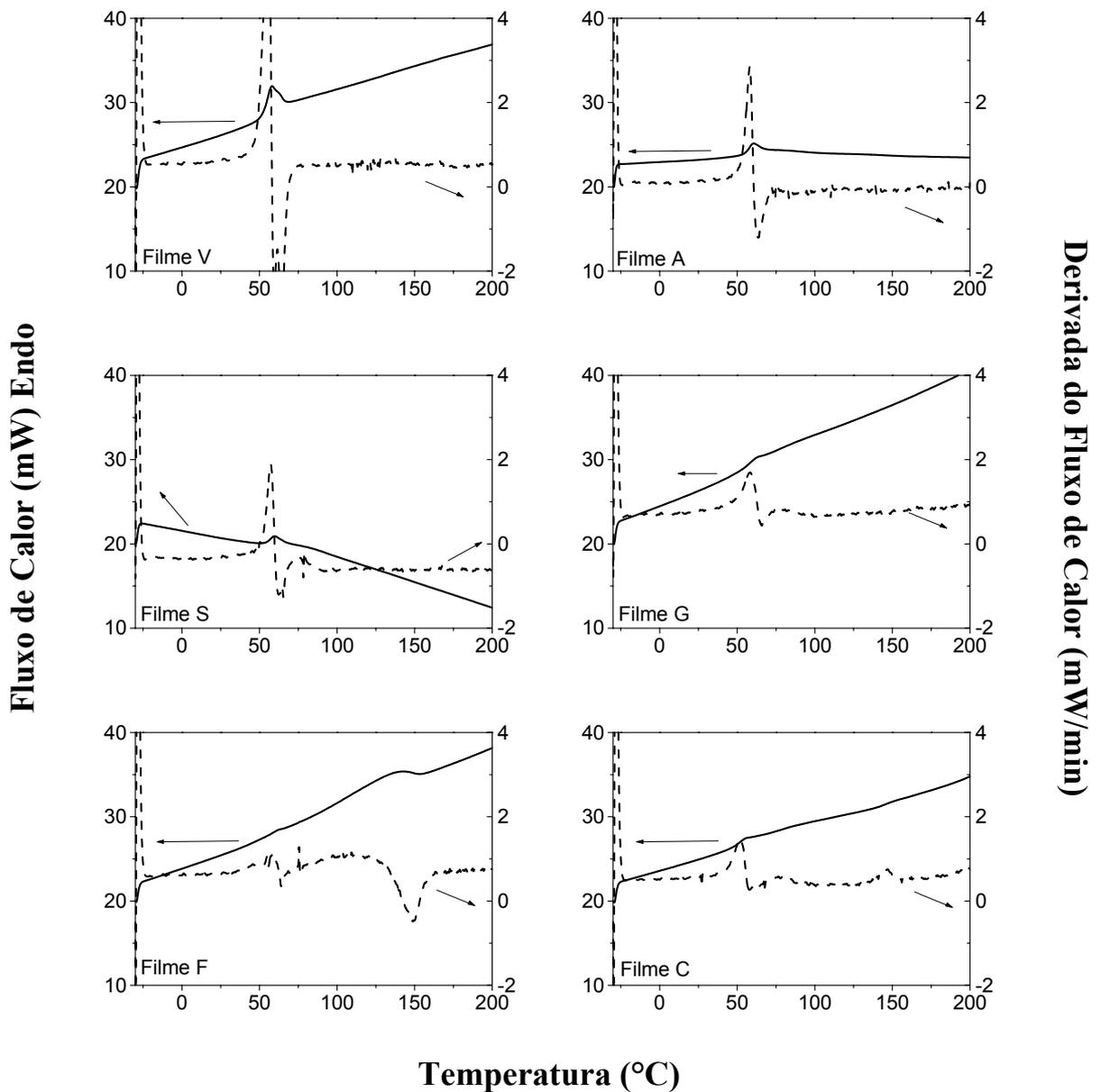
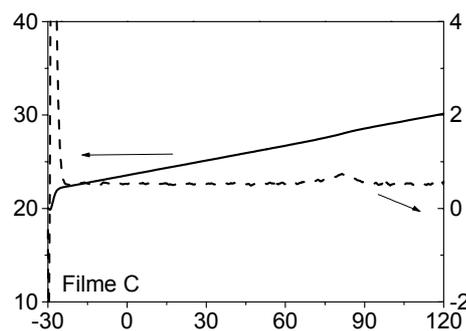
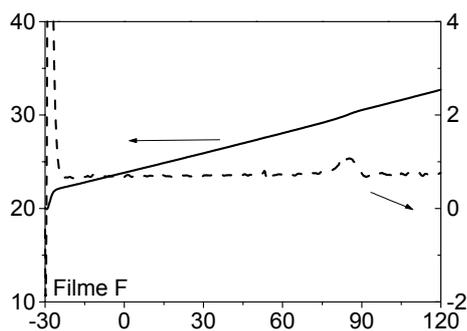
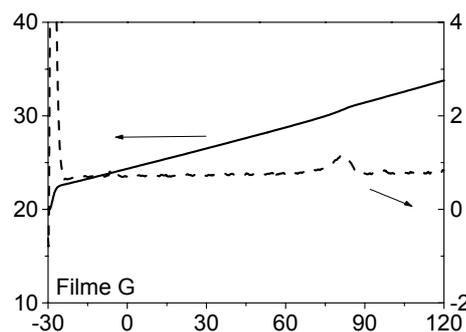
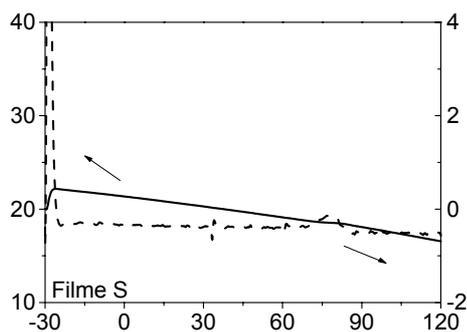
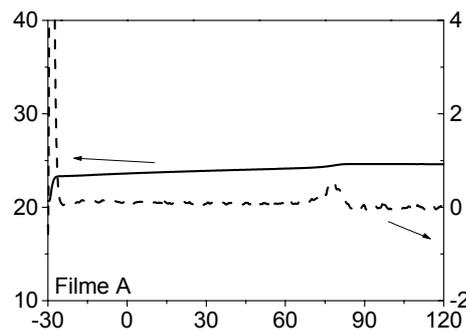
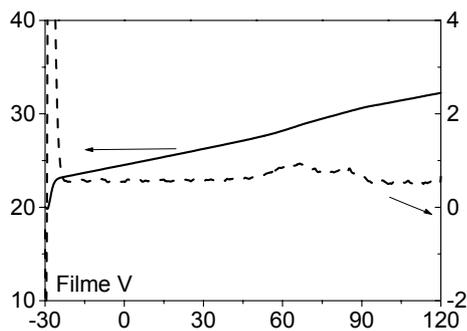


Figura IV.26 – Curvas DSC (primeira corrida) (—) e suas derivadas(----), obtidas com filmes das tintas epóxi conforme preparados.

Fluxo de Calor (mW) Endo



Derivada do Fluxo de Calor (mW/min)

Temperatura (°C)

Figura IV.27 – Curvas DSC (segunda corrida) (—) e suas derivadas(----), obtidas com filmes das tintas epóxi conforme preparados.

Os resultados obtidos estão na Tabela IV.5, onde são mostrados os valores de T_g para as duas corridas, bem como a variação entre esses valores, para todas as amostras ensaiadas.

Tabela IV.5 – Valores de T_g ($^{\circ}\text{C}$) encontrados para as duas corridas e ΔT_g .

Inicial			
Amostra	T_g 1	T_g 2	ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)
V	50,895	69,423	18,528
A	55,928	76,681	20,753
S	54,152	78,961	24,809
G	55,433	77,887	22,454
F	50,125	79,325	29,2
C	50,213	83,282	33,069

A variação da T_g entre as corridas (ΔT_g) dá uma indicação do grau de cura das tintas. Uma variação menor que cinco graus indicaria uma cura completa [76]. Os resultados mostram que a pigmentação anticorrosiva influenciou o grau de cura. Nenhuma das tintas alcançou cura completa. Os maiores valores são atribuídos ao fosfato de zinco e ao cromato de zinco. Novamente, as tintas S e G apresentaram índices semelhantes.

Quanto à T_g propriamente dita, é facilmente observado o efeito plastificante dos solventes/aditivos empregados na formulação das tintas. Em todos os casos, a T_g resultante na segunda corrida foi maior que a obtida na primeira. Na segunda corrida, os valores de T_g obtidos para S, G e F se aproximam. Na primeira corrida existe uma diferença de aproximadamente 5°C entre as tintas com sílica (S e G) e a tinta com fosfato (F). No caso de tintas, é discutível o procedimento recomendado pela literatura para determinação de T_g com duas varreduras de temperatura. Na verdade, as mudanças que ocorrem no material após a primeira varredura dificilmente são observadas na prática, o que torna a primeira T_g (T_{g1}) mais condizente com a realidade do material. As maiores temperaturas de transição vítrea medidas para S e G comparativamente a F na primeira corrida são coerentes com a maior polaridade dessas tintas discutidas na Figura IV.11. Particularmente, espera-se uma relação mais direta entre T_g e o fator de perda (ϵ''), já que este reflete a mobilidade dos dipolos.

A Figura IV.28 nos mostra o gráfico comparativo da T_g encontrada na primeira corrida com o fator de perda das tintas, conforme preparadas (condição inicial).

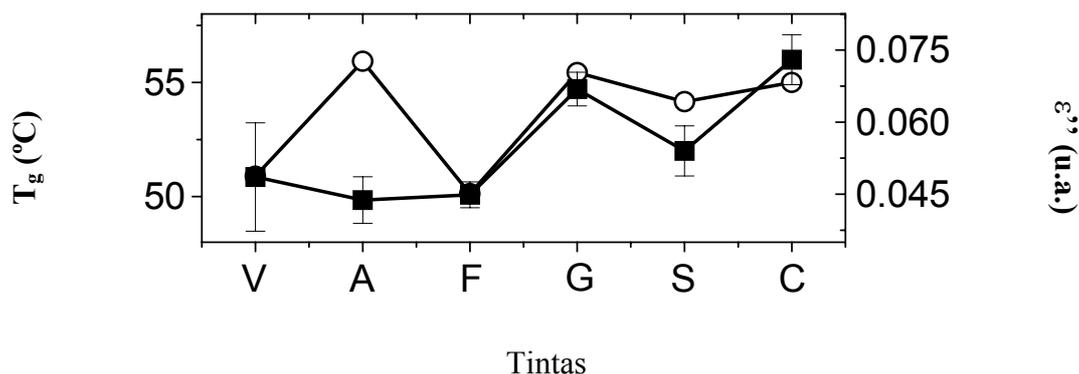


Figura IV.28 - Gráficos de T_g (○) e fator de perda (■) para amostras no estado inicial, tintas V, A, F, G, S e C.

Com efeito, observa-se a perfeita correlação entre T_g e fator de perda para as tintas V, F, G, S e C. A tintas A mostra discrepância de difícil explicação. Novas corridas seriam necessárias para esclarecimento do fato.

Como conclusão neste item verificou-se influência da pigmentação anticorrosiva sobre a temperatura de transição vítrea e grau de cura das tintas. Comparando a tinta F com as tintas S e G, observou-se menor grau de cura para a tinta F e mais uma vez semelhança entre as tintas S e G. A temperatura de transição vítrea das tintas S e G foram maiores que a da tinta F. Esse comportamento é coerente com a análise dielétrica discutida no item IV.3 e, conseqüentemente, com as diferenças de aderência discutidas no item IV.2.

A seguir, analisaremos propriedades relacionadas com o processo de deterioração das tintas durante os ensaios de corrosão e empregaremos ensaios complementares a fim de evidenciar o efeito inibidor de cada pigmento.

IV.5 – PERMEABILIDADE

IV.5.1 – PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA

As maiores T_g e o maior grau de cura detectadas para as tintas S e G em comparação com a tinta F, sugerem maior reticulação e, conseqüentemente, melhores propriedades de barreira. No entanto essa relação não se verifica nos ensaios de permeabilidade ao vapor d'água.

Na Figura IV.29 são apresentadas as medidas de permeabilidade ao vapor d'água para as tintas com pigmentos anticorrosivos. Os pontos representam a média entre três medidas para cada tinta.

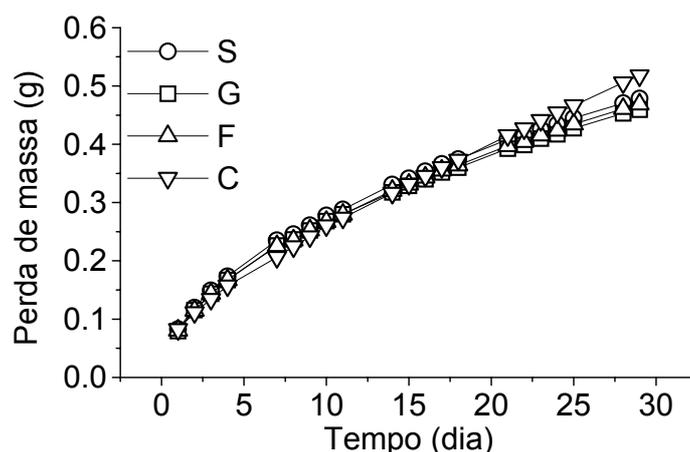


Figura IV.29 - Ensaio de permeabilidade ao vapor d'água – ASTM D1653, tintas com pigmentos anticorrosivos.

Pode-se verificar que não há diferença significativa entre as propriedades de barreira dessas tintas em relação à água. Segundo o critério de formulação adotado, onde todas as tintas têm a mesma relação PVC/CPVC, quaisquer diferenças nas propriedades de barreira deveriam ser atribuídas a interações diferenciadas entre os pigmentos e a resina. Segundo os dados da análise térmica, efetivamente isso aconteceu, e confirmaria a terceira teoria proposta por Goldie [7] para a atuação da Ca/sílica. Essa teoria considera a influência que a Ca/sílica pode ter na cura e no grau de reticulação. Efeitos benéficos nas propriedades químicas, físicas e estruturais do revestimento poderiam explicar as propriedades protetoras. Contudo, essas diferenças não se

refletiram nem nas medidas de permeabilidade ao vapor d'água nem nas medidas de permeabilidade a cloreto conforme mostrado a seguir.

IV.5.2 – PERMEABILIDADE A CLORETO

Na Figura IV.30 são apresentadas as medidas de permeabilidade ao cloreto dos filmes com pigmentos anticorrosivos.

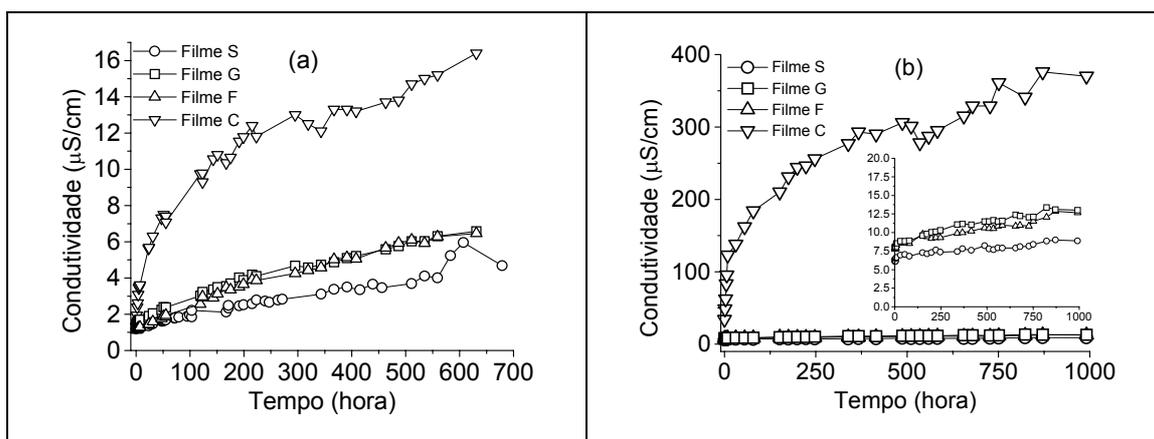


Figura IV.30 - Ensaio de permeabilidade a íons: (a) em água bidestilada; (b) em meio de NaCl 0,01M.

As medidas foram realizadas colocando os filmes em células com água bidestilada, para observarmos através de medidas de condutividade a presença de elementos solúveis nas películas secas. As medidas de condutividade na célula com água são mostradas na Figura IV.30 (a) em função do tempo de imersão do filme. Observa-se que o filme com cromato de zinco (C) foi o que gerou mais elementos solúveis conforme indicam os elevados valores de condutividade comparativamente a F, G e S. Entre esses últimos, o filme S foi o que apresentou as condutividades mais baixas. Após setecentas horas de permanência dos filmes em contato com a água bidestilada, substituiu-se a mesma por uma solução de NaCl 0,01M em um dos compartimentos da célula, e continuamos monitorando a condutividade no compartimento com água bidestilada. O objetivo era detectar a passagem de cloreto para o mesmo através dos filmes. O resultado está apresentado na Figura IV.30 (b). A condutividade na célula com o filme de cromato aumentou rapidamente logo nas primeiras horas de exposição, sugerindo que este não oferece barreira ao íon cloreto. Por outro lado, as células com os filmes S, G e F permaneceram com condutividades

baixas, sugerindo propriedades equivalentes de barreira dessas tintas ao íon cloreto. Novamente o papel do cálcio na Ca/sílica não está evidenciado, pois a sílica gel apresentou comportamento semelhante.

A baixa condutividade medida nas células com os filmes S, G e F está relacionada com a baixa solubilidade dos pigmentos empregados nos mesmos. Na Tabela IV.6 compara-se a solubilidade dos pigmentos Ca/sílica, sílica gel e fosfato de zinco através de medidas de condutividade utilizando extratos aquosos dos pigmentos e extratos aquosos dos respectivos filmes em soluções de cloreto.

Tabela IV.6 – Condutividade, pH e potencial de circuito aberto (Eoc) dos extratos aquosos dos filmes secos e dos pigmentos utilizados nas curvas de polarização.

Solução	Condutividade (mS/cm)	pH	Eoc(ecs)
NaCl 0,01 M	1,19	6,22	-0,692
NaCl 0,01 M + est. aq. filme S	1,35	7,01	-0,519
NaCl 0,01 M + est. aq. filme G	1,34	6,60	-0,5275
NaCl 0,01 M + est. aq. filme F	1,20	6,11	-0,5275
NaCl 0,01 M + est. aq. pig. S	2,29	9,61	-0,4995
NaCl 0,01 M + est. aq. pig. G	2,33	5,30	-0,5185
NaCl 0,01 M + est. aq. pig. F	1,21	7,19	-0,5375

A Tabela IV.6 mostra que a solubilidade do fosfato de zinco é menor que a da Ca/sílica ou da sílica gel. Com efeito, os valores medidos para aquele pigmento são comparáveis à da solução pura de NaCl 0,01 M, ou seja $1,2 \times 10^{-3}$ mS/cm.

Adicionalmente, na Tabela IV.6 são mostrados os pHs das soluções e o potencial de circuito aberto de aço-carbono imerso nas mesmas.

Observa-se que o pH do extrato aquoso do filme S não é tão básico quanto o do pigmento (pH = 9,5, em 0,01 M NaCl, 5g/l de pigmento). Portanto, um possível efeito passivante de S sobre o substrato vai depender muito de sua solubilidade durante a permeação da tinta e concentração na interface com o aço-base. Um efeito semelhante é observado para o fosfato de zinco, ou seja, o pH do extrato aquoso do filme é menor que o do pigmento.

Os potenciais de circuito aberto são deslocados para valores maiores na presença dos pigmentos. Portanto, se houver algum mecanismo de inibição ele será anódico, tanto para F quanto para S ou G.

A seguir, investiga-se a existência dessa inibição via curvas de polarização e ensaios de perda de massa.

IV.6 – POLARIZAÇÃO

IV.6.1 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Com o objetivo de melhor compreender o efeito inibidor do pigmento sobre a superfície metálica, foram realizadas curvas de polarização do aço base em extratos aquosos do pigmento e dos filmes secos. As curvas foram obtidas em meio de cloreto e sulfato, conforme apresentado nas Figuras IV.31-34. Em cada figura são mostradas as curvas na forma $I \times E$, o que possibilita a visualização do deslocamento do potencial de corrosão. Igualmente, são mostradas as curvas na forma $I \times \Delta E$, com escala expandida próximo do E_{oc} , o que facilita a visualização das variações de corrente.

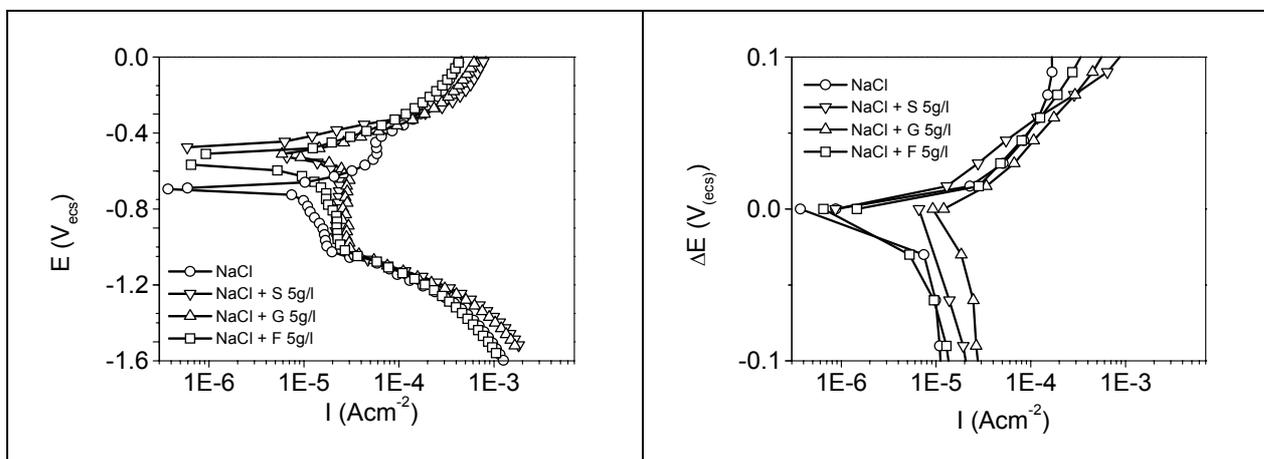


Figura IV.31 – Curvas de polarização em extratos aquosos dos pigmentos em meio de cloreto.

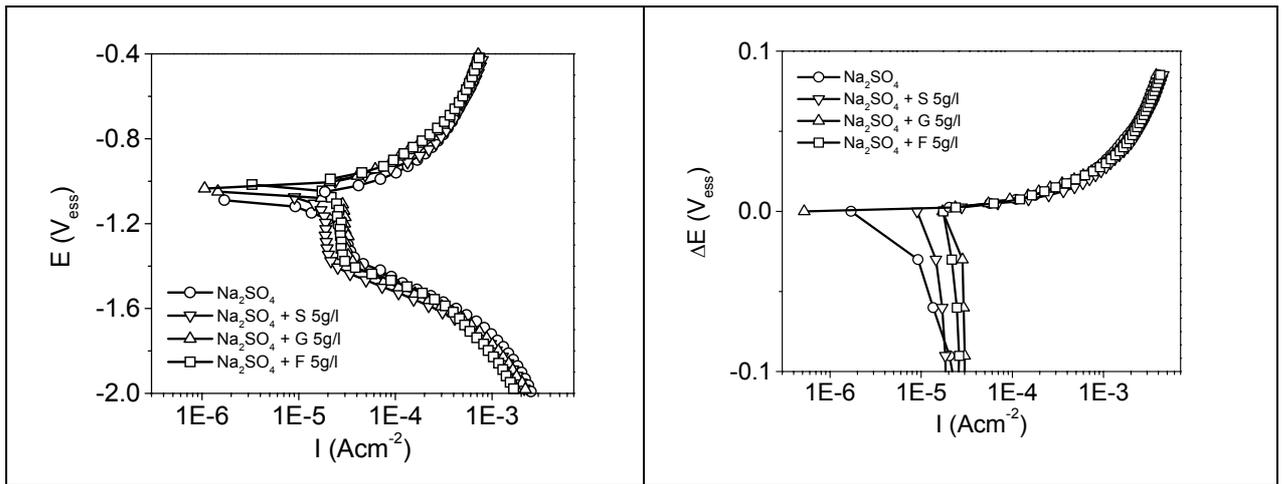


Figura IV.32 – Curvas de polarização em extratos aquosos dos pigmentos em meio de sulfato.

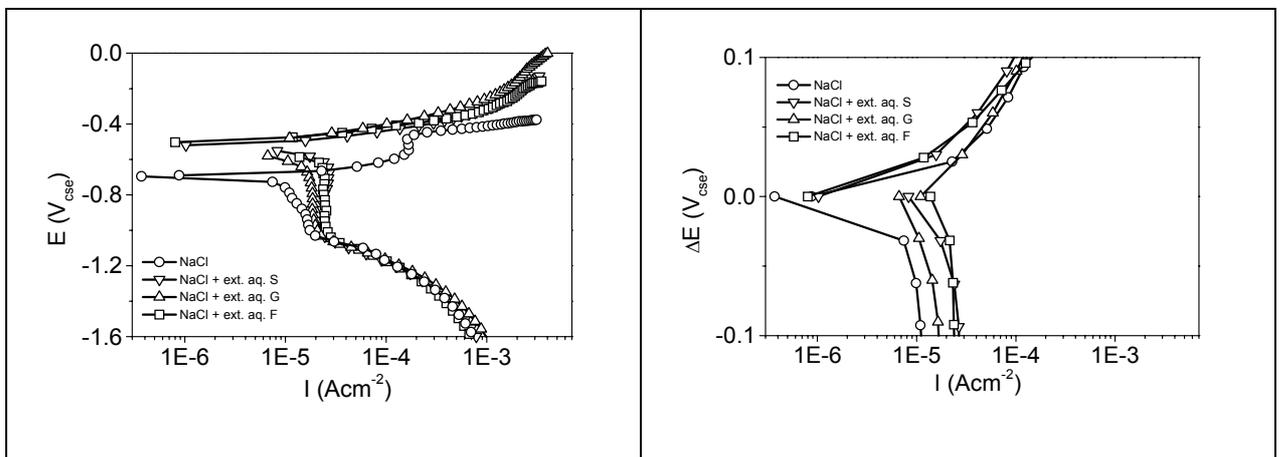


Figura IV.33 – Curvas de polarização de extratos aquosos dos filmes em meio de cloreto.

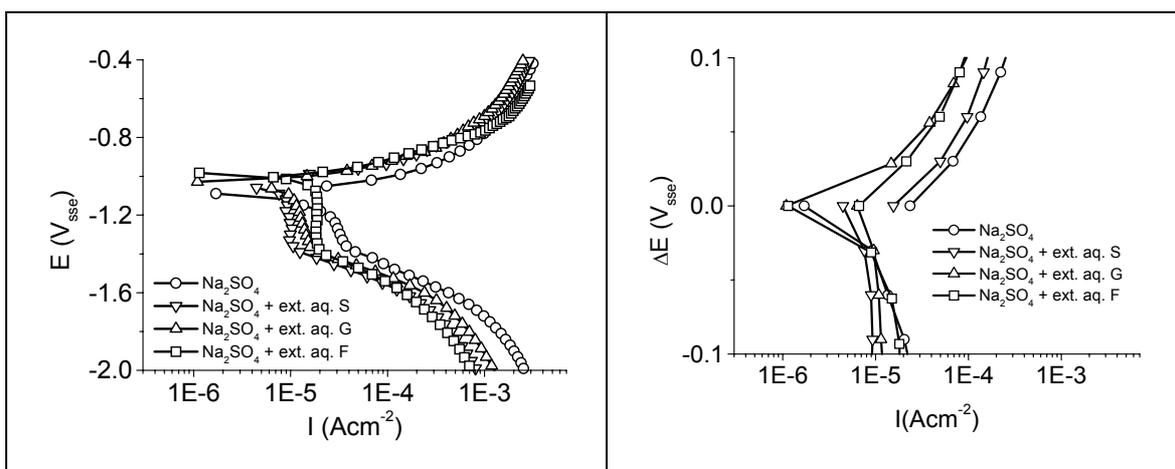


Figura IV.34 – Curvas de polarização de extratos aquosos dos filmes em meio de sulfato.

Confirmando os dados da Tabela IV.6, foi observado um deslocamento do potencial Eoc no sentido anódico em meio de cloreto, o mesmo ocorrendo em meio de sulfato tanto para os extratos dos pigmentos quanto dos filmes.

As curvas de polarização mostram uma tendência a menores correntes anódicas em torno do Eoc. Essa tendência é muito sutil e pode ser mais facilmente observada para os extratos aquosos dos filmes tanto em meio de cloreto quanto em sulfato. Isso confirma o mecanismo anódico apontado pela variação de Eoc. A eficiência de inibição relativa entre F, G e S foi avaliada por perda de massa em extratos aquosos dos pigmentos conforme mostra a Figura IV.35.

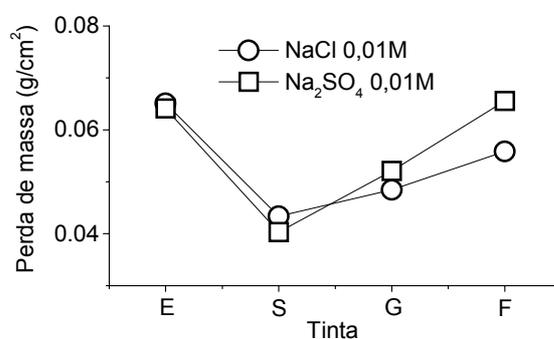


Figura IV.35 – Perda de massa de aço-carbono em extratos aquosos dos pigmentos após um mês em meio de NaCl 0,01M e Na₂SO₄ 0,01M: eletrólito puro (E); com Ca/sílica (S); com sílica gel (G) e com fosfato de zinco (F).

Observa-se que não é uma tarefa simples atestar a eficiência inibidora da Ca/sílica, sílica gel ou fosfato de zinco utilizando ensaios clássicos. Coerentemente com as curvas de polarização, as diferenças detectadas foram muito pequenas. Contudo, é possível verificar que os cupons imersos em meio contendo Ca/sílica e sílica gel tiveram uma perda de massa menor que os imersos em meio contendo fosfato de zinco, tanto em meio de cloreto quanto em meio de sulfato.

A seguir são investigados aspectos relacionados com o desempenho do fosfato de zinco, Ca/sílica, sílica gel e cromato de zinco, quando incorporados à tinta, em ensaios de corrosão.

IV.7 – IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Na Figura IV.36 são mostrados os diagramas representativos de impedância dos filmes livres das tintas S, F e C em NaCl 0,01M. Com a tinta G não foi possível obter filmes com comportamento reprodutivo.

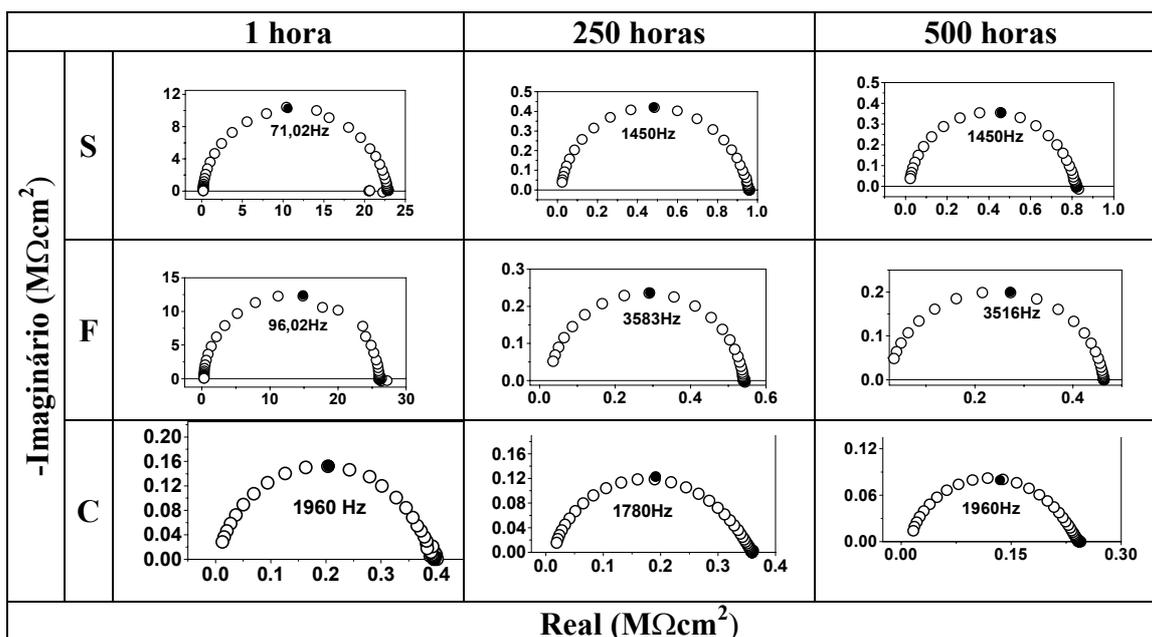


Figura IV.36 - Diagramas de impedância correspondente aos filmes de tintas S, F e C em NaCl 0,01M.

Livres da influência do substrato, os diagramas exibem um único arco capacitivo bem definido ao longo de todo o tempo de imersão. Após cerca de 100 horas, o processo de permeação já atingiu estado estacionário. Com efeito, as impedâncias não apresentam mais mudanças significativas.

Na Figura IV.37 é mostrada a variação dos valores de resistência e capacitância em função do tempo de imersão para os diferentes filmes.

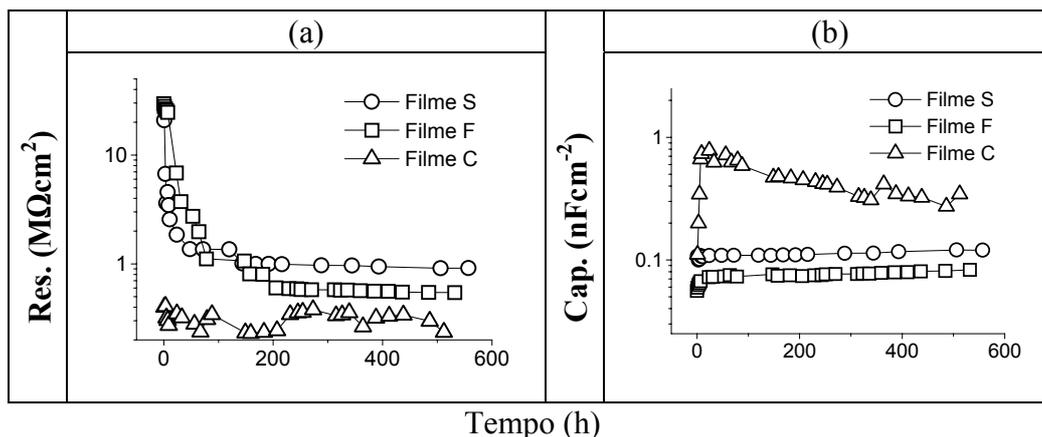


Figura IV.37 - Gráficos de Resistência (a) e Capacitância (b) dos filmes livres.

Como pode ser observado na Figura IV.37(a), verifica-se que as tintas S e F têm comportamento similar. Nas primeiras horas, observa-se uma rápida diminuição das resistências até chegar a patamares com valores superiores à tinta C. As resistências da tinta C foram mais baixas ao longo de todo o tempo de ensaio.

Com relação às capacitâncias (Figura IV.37(b)), verifica-se que as curvas aumentam com o tempo até alcançarem um patamar. O filme com cromato de zinco apresentou os maiores valores de capacitância, enquanto que o filme com Ca/sílica apresentou valores próximos ao do filme com fosfato de zinco.

Diagramas de impedância representativos das amostras pintadas com as tintas com pigmentos anticorrosivos (S, G, F e C), ensaiadas em imersão total em cloreto (NaCl 0,01M) e sulfato (Na₂SO₄ 0,01M) encontram-se nas Figuras IV.38 e IV-39. São mostrados diagramas correspondentes aos períodos inicial, médio e final, que em imersão total corresponde aos tempos zero, 170 e 350 dias.

IMERSÃO TOTAL

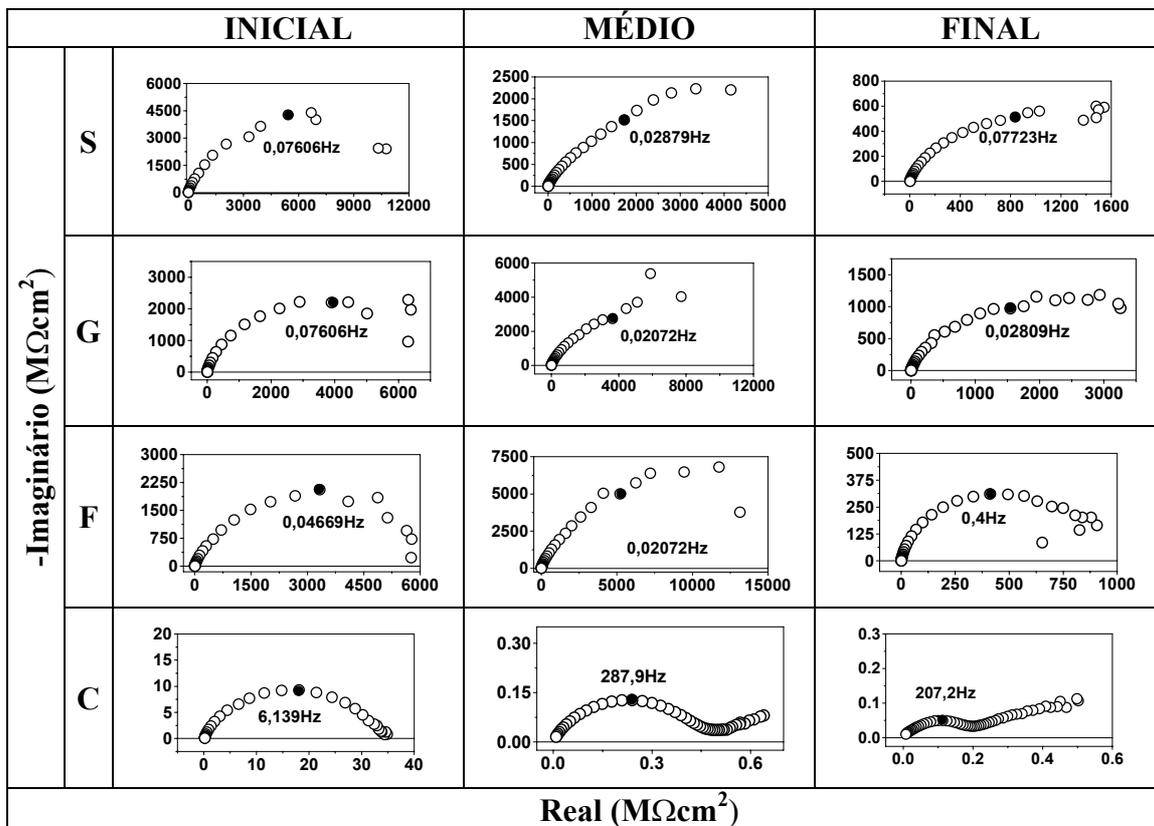


Figura IV.38 - Diagramas de impedância correspondentes às tintas S, G, F e C – imersão total em NaCl 0,01M.

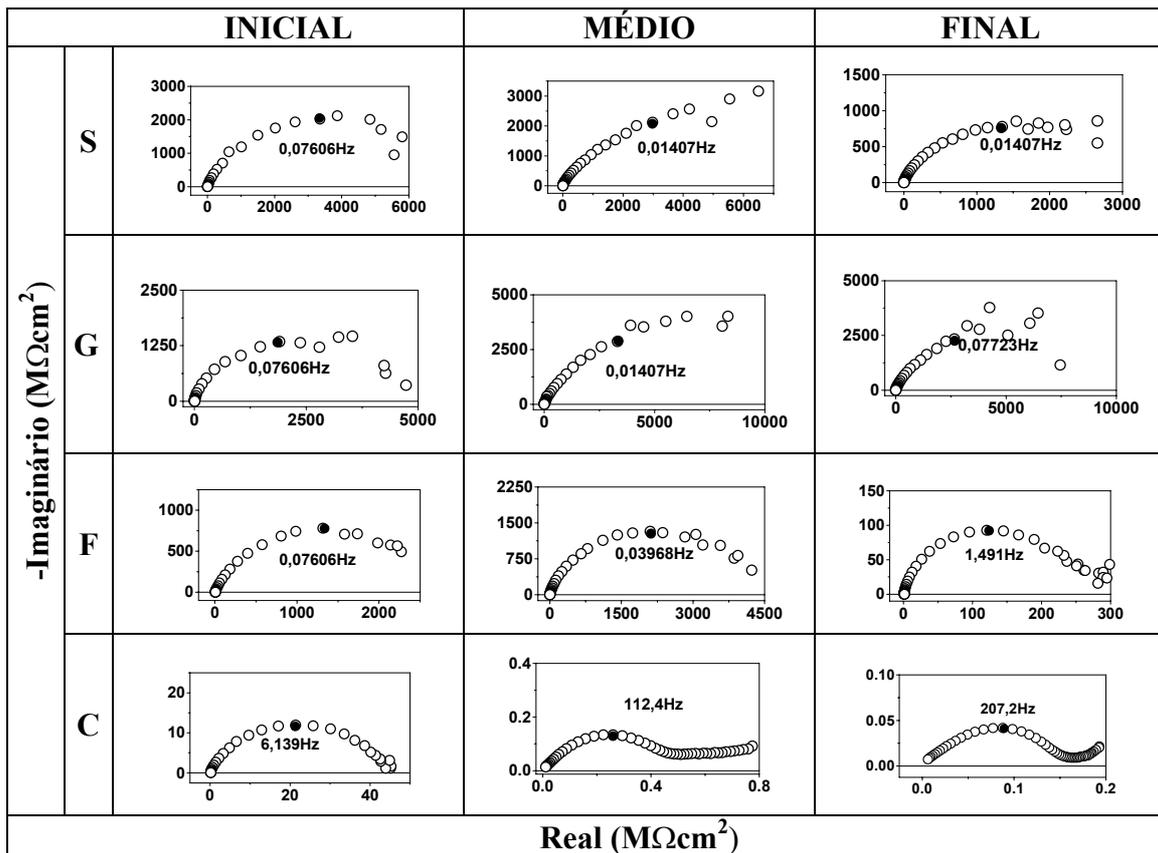


Figura IV.39 - Diagramas de impedância correspondentes às tintas S, G, F e C – imersão total em meio de Na_2SO_4 0,01M.

Os diagramas apresentam características semelhantes em imersão total em cloreto e sulfato.

Nas Figuras IV.40 e IV.41 são mostradas as resistências e capacitâncias, respectivamente, para amostras com tintas S, G, F e C imersas em $NaCl$ 0,01M.

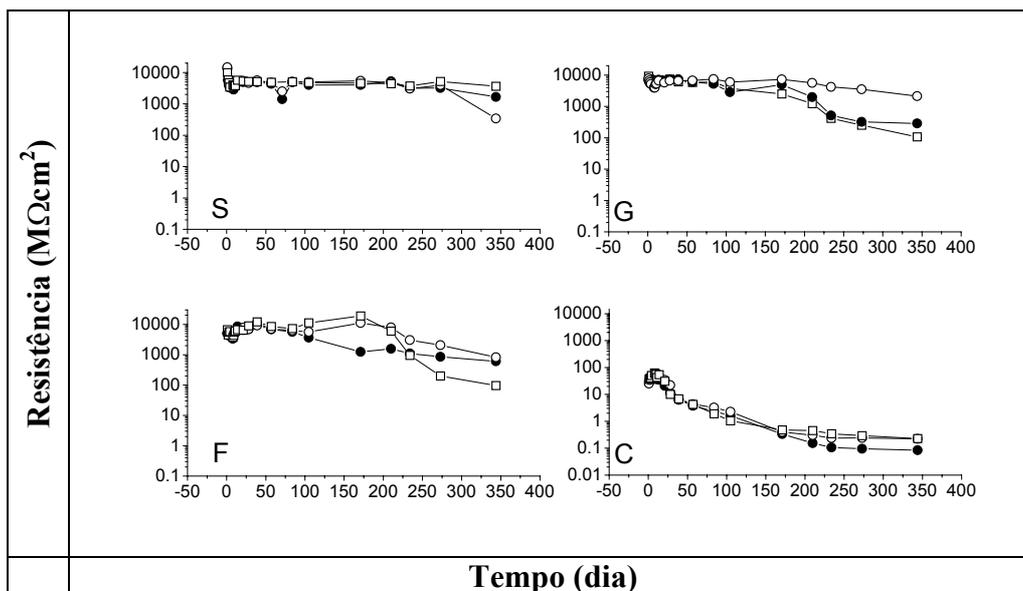


Figura IV.40 - Resistências obtidas por extrapolação do arco de alta frequência em gráficos de Nyquist. Amostras sem risco pintadas com tintas S, G, F e C imersas em NaCl 0.01M.

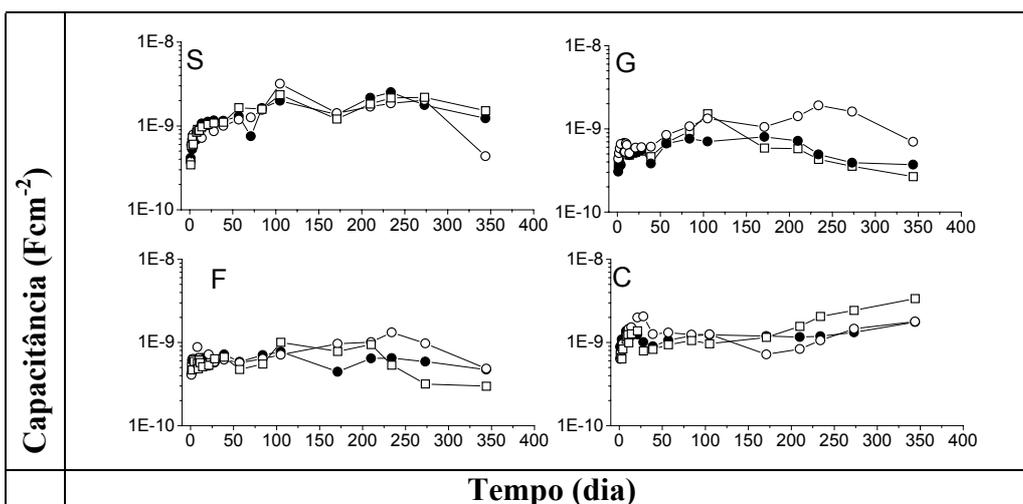


Figura IV.41 - Capacitâncias obtidas por extrapolação do arco de alta frequência em gráficos de Nyquist. Amostras sem risco pintadas com tintas S, G, F e C imersas em NaCl 0.01M.

Nas Figuras IV.42 e IV.43 são mostradas as resistências e capacitâncias, respectivamente, para amostras com tintas S, G, F e C imersas em Na_2SO_4 0,01M.

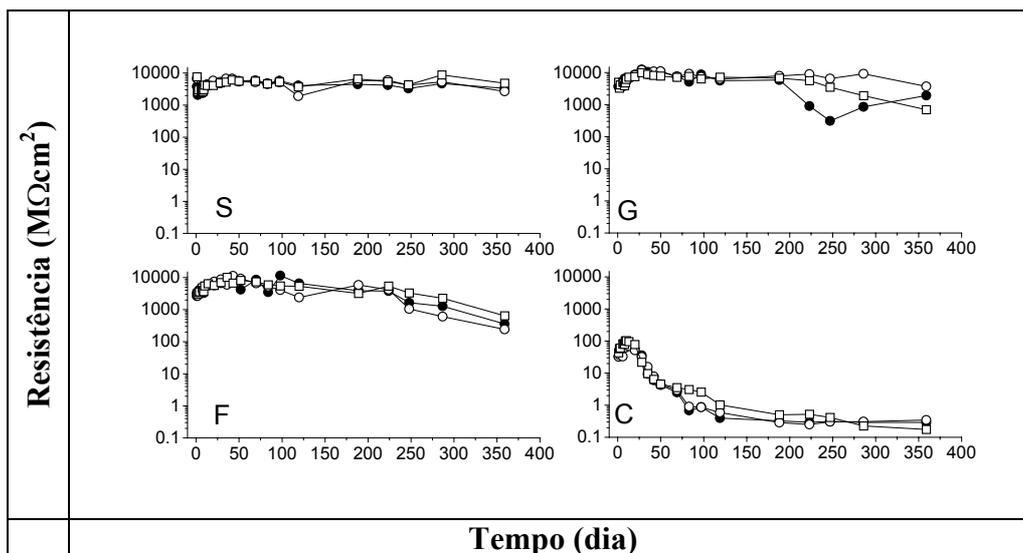


Figura IV.42 - Resistências obtidas por extrapolação do arco de alta freqüência em gráficos de Nyquist. Amostras sem risco pintadas com tintas S, G, F e C imersas em Na_2SO_4 0.01M.

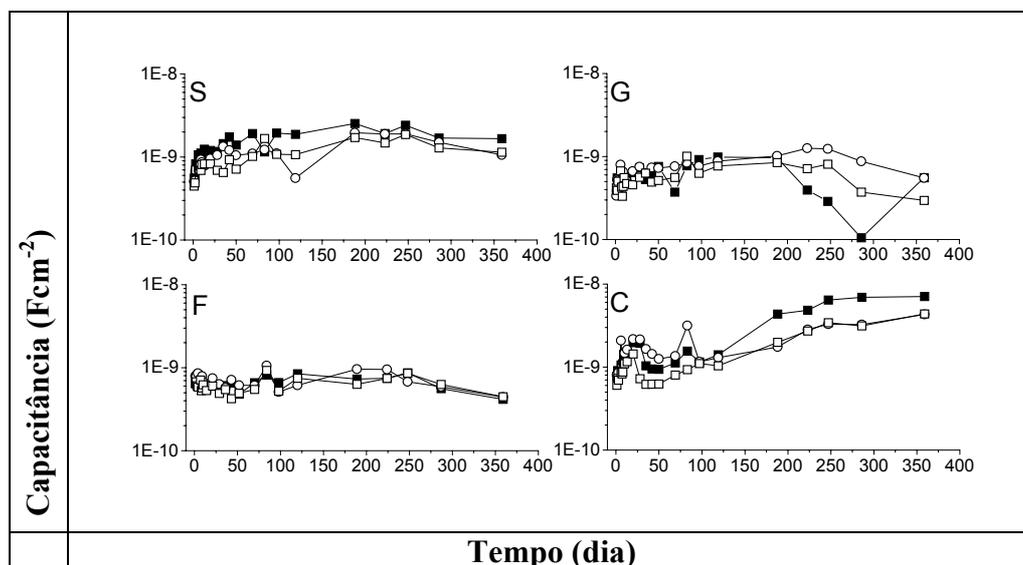


Figura IV.43 - Capacitâncias obtidas por extrapolação do arco de alta freqüência em gráficos de Nyquist. Amostras sem risco pintadas com tintas S, G, F e C imersas em Na_2SO_4 0.01M.

Observa-se um comportamento similar das resistências entre as amostras pintadas com as tintas S, G e F. Nos primeiros dias ocorre queda das resistências e posterior elevação dos valores até alcançar um patamar em torno de $6000 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$. Esse comportamento pode ser mais bem visualizado com a seleção das amostras na Figura IV.44. O patamar se mantém até cerca de 200 dias, depois as resistências voltam a diminuir. Desta vez de forma mais acentuada para a tinta F. A tinta C apresenta comportamento diferenciado. As resistências iniciais são menores ($10 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$). Embora

se observe um pequeno aumento desses valores nos primeiros dias, depois a queda é assintótica, chegando a cerca de $0,1 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ após 200 dias.

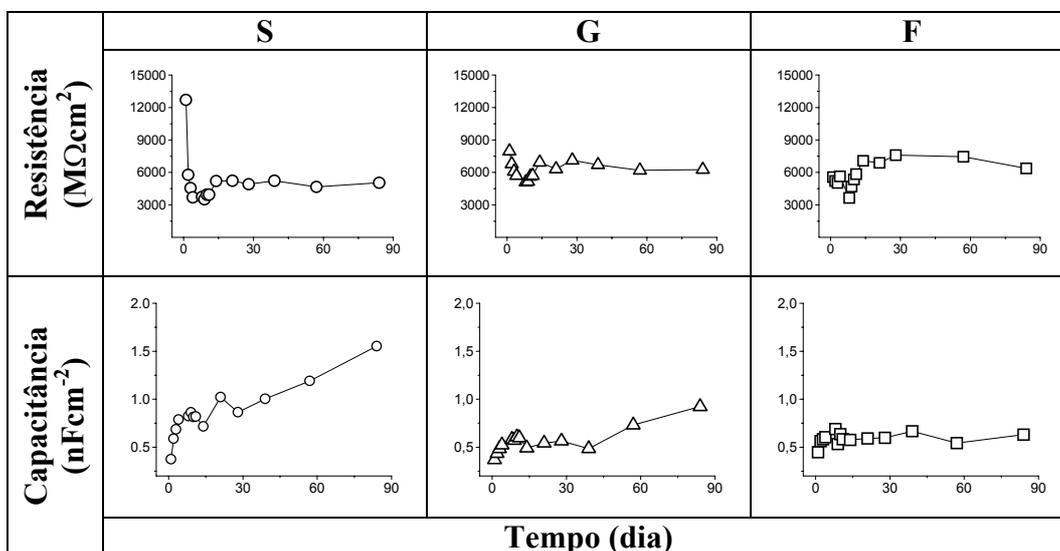


Figura IV.44 - Resistências e capacitâncias obtidas por extrapolação do arco de alta frequência em gráficos de Nyquist. Amostras sem risco pintadas com tintas S, G e F imersas em NaCl 0.01M.

Apesar de certa divergência nos dados, é possível observar que o comportamento das capacitâncias é coerente com a variação das resistências. De um modo geral, ocorre aumento nos valores, depois uma ligeira queda e, finalmente, um novo aumento.

É importante observar que o aumento da resistência e diminuição da capacitância das amostras pintadas, nos primeiros 10-20 dias de ensaio, não foi observada nos filmes livres. Esse fato já foi relatado anteriormente [77] e atribuído à formação de filme interfacial, decorrente da ação dos pigmentos após permeação do revestimento. Naquela ocasião a frequência de medidas no período inicial foi maior, e a queda de capacitância para uma tinta epóxi semelhante à tinta S pôde ser mostrada de forma sensível.

Dos resultados atuais destaca-se a detecção de comportamento semelhante para a tinta G pigmentada com sílica gel. De modo que, mais uma vez, questiona-se o papel do Ca^{+2} na Ca/sílica.

Comparando o comportamento da tinta C nas Figuras IV.40 e IV.41 (aço pintado) com a Figura IV.37 (filme livre), verifica-se que a amostra pintada, embora

apresente as mais baixas resistências, tem capacitâncias comparáveis às das outras tintas.

Isso não acontece com os filmes livres; às mais baixas resistências da tinta C correspondem as mais altas capacitâncias. Tal comportamento pode ser explicado pela saída do cromato de zinco da película deixando poros (resistências baixas) e passivando a superfície metálica (capacitâncias baixas).

IV.8 – ESPECTROSCOPIA AUGER

A presença de filmes nas interfaces foi pesquisada por espectroscopia Auger para amostras S, G e F provenientes dos ensaios de imersão. Nas amostras S foram avaliados os teores de silício e cálcio. Nas amostras G foi avaliado o teor de silício e nas amostras F foram avaliados o fósforo e o zinco. Os espectros são apresentados na Figura IV.45, IV.46 e IV.47 para amostras G, S e F, respectivamente.

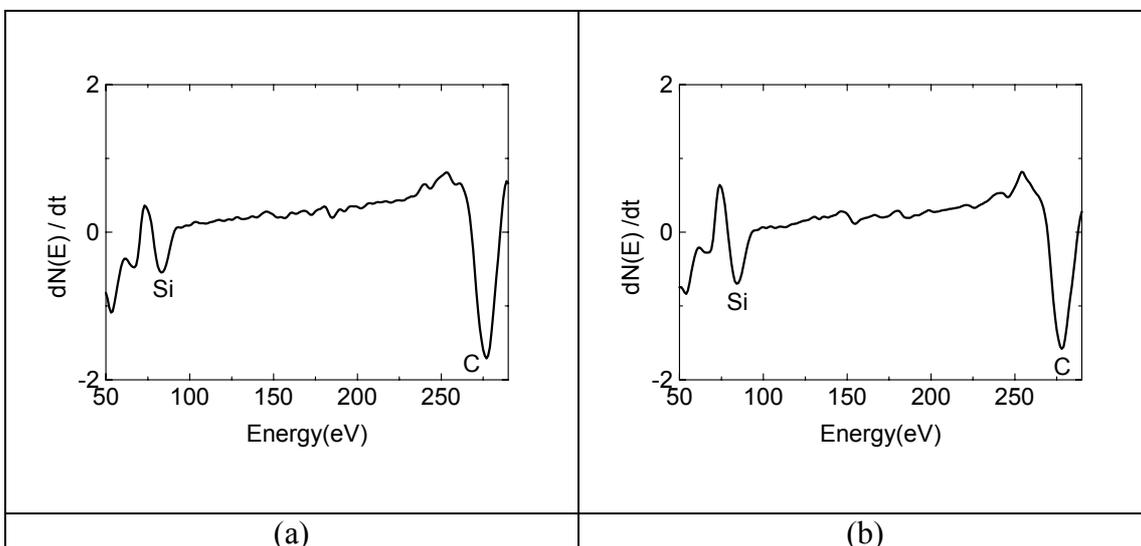


Figura IV.45 – Gráficos de espectroscopia Auger, tinta G: (a) área não exposta; (b) área exposta.

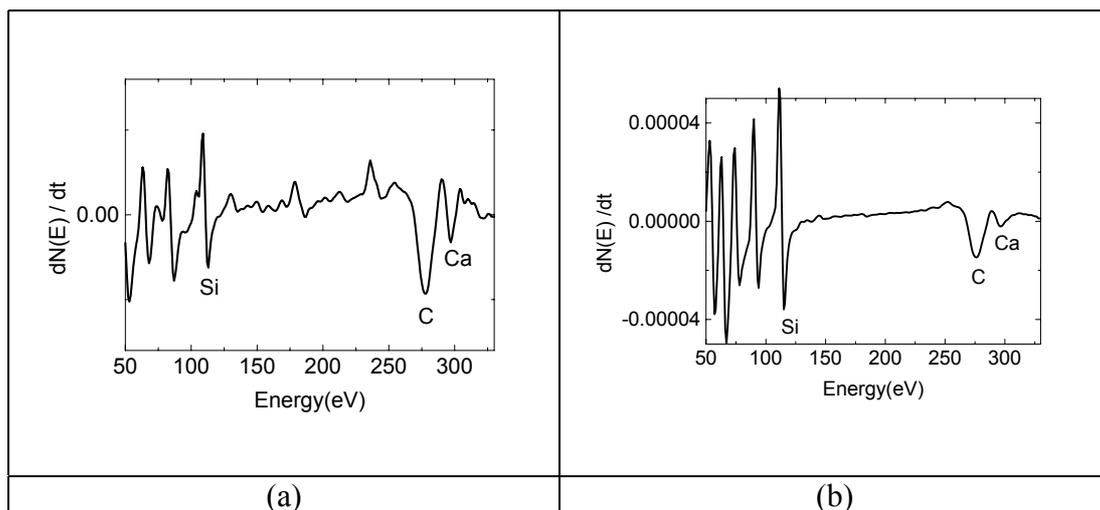


Figura IV.46 – Gráficos de espectroscopia Auger, tinta S: (a) área não exposta; (b) área exposta.

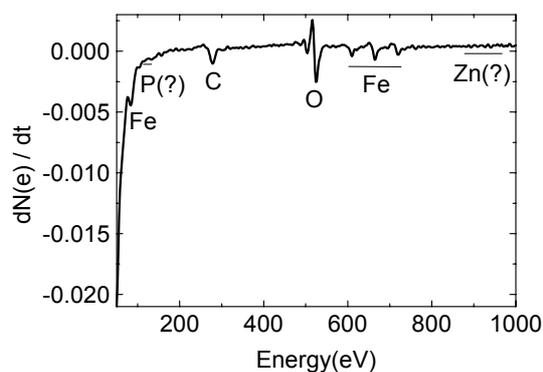


Figura IV.47 – Gráfico de espectroscopia Auger, tinta F, área exposta.

Comparando espectros obtidos em áreas expostas ao ensaio com áreas não expostas, verificou-se o enriquecimento em silício em áreas expostas tanto das amostras S quanto das amostras G. No caso das amostras F, o enriquecimento em fósforo ou zinco da superfície não foi detectado na área analisada. Na área não exposta não foi possível obter um espectro conclusivo da composição elemental, por problemas de carregamento. Por isso não está sendo mostrada aqui.

V - CONCLUSÕES

O critério de formulação das tintas adotado nesta tese possibilitou a análise da influência de cada componente (resina, carga, pigmento anticorrosivo) sobre propriedades das películas secas e sobre o desempenho anticorrosivo. A caracterização dessas tintas por FT-IR e TGA possibilita a identificação dos materiais para fins comparativos com trabalhos futuros.

Os ensaios de corrosão mostraram que é possível substituir o cromato por substâncias atóxicas. Especificamente, foram avaliados os desempenhos relativos entre fosfato de zinco, Ca/sílica e cromato de zinco. Houve pequenas diferenças de desempenho quanto à corrosão sob a película de tinta, aderência e avanço de corrosão em torno do risco. De um modo geral, a Ca/sílica apresentou melhor desempenho que o fosfato de zinco.

A fim de evidenciar o papel do cálcio na sílica trocadora, seu desempenho foi comparado com sílica gel. Não foi encontrada nenhuma justificativa para o uso do pigmento comercial com cálcio, pois a tinta com sílica gel apresentou características muito semelhantes em todos os ensaios.

Por análise dielétrica verificou-se que Ca/sílica e sílica gel geram películas mais polares que o fosfato de zinco. Esse fato foi associado à aderência das tintas e grau de reticulação através da temperatura de transição vítrea. Maior polaridade correspondeu a melhor aderência e maiores T_g s.

Por análise termogravimétrica verificou-se que os pigmentos aumentam a estabilidade térmica da resina epóxi e interferem em sua cinética de decomposição térmica. As energias de ativação, calculadas pelo método de Osawa, mostraram que as ligações entre resina e fosfato de zinco são mais fortes do que com os demais pigmentos. Segundo a literatura, a proteção anticorrosiva desses pigmentos depende de sua mobilidade até a interface com o substrato. Assim, ligações fortes dificultariam essa mobilidade e reduziriam a ação do pigmento. Além disso, medidas de condutividade acusaram maior solubilidade para Ca/sílica e sílica gel comparativamente ao fosfato de zinco. Coerentemente, a eficiência inibidora deste último foi menor segundo ensaios de

perda de massa. Esses resultados estão coerentes com a análise de desempenho, onde o fosfato de zinco ofereceu menor grau de proteção ao substrato.

Não foi detectada nenhuma diferença significativa entre as tintas pigmentadas com fosfato de zinco, Ca/sílica e sílica gel quanto à sua permeabilidade ao vapor d'água e a íons cloreto. A impedância de filmes livres também foi semelhante. Desse modo, as pequenas diferenças de desempenho detectadas entre fosfato de zinco e Ca/sílica nos ensaios de corrosão são decorrentes muito mais de fenômenos de interface do que de diferenças na cinética de permeação/deterioração das películas propriamente ditas. Com efeito, a monitoração dos ensaios de imersão com impedância eletroquímica sugere a formação de filmes interfaciais que foram detectados mais facilmente para a tinta com Ca/sílica do que para a tinta com fosfato de zinco.

A monitoração da cinética de deterioração das amostras pintadas por impedância corroborou mais uma vez a semelhança entre o comportamento da Ca/sílica e da sílica gel.

A diferença mais marcante entre os mecanismos de atuação do fosfato de zinco, Ca/sílica e sílica gel comparativamente ao cromato de zinco consiste na geração de porosidade mais acentuada na película de cromato de zinco pela lixiviação do cromato. Sendo assim, embora o efeito inibidor do cromato seja muito superior ao do fosfato de zinco ou Ca/sílica, o desempenho relativo entre as tintas não apresentou diferenças significativas porque nas películas com fosfato de zinco e Ca/sílica as propriedades de barreira se mantêm por períodos mais longos.

VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como motivação para trabalhos futuros, sugerimos:

O estudo comparativo de novos pigmentos à base de fosfato, bem como do efeito sinérgico oriundo da mistura Ca/sílica-fosfato de zinco.

A avaliação individual de cada componente das tintas;

O estudo detalhado da película, em várias etapas, desde a resina pura e através da adição de cada elemento de composição da tinta, até o filme completo; e o efeito do envelhecimento e da degradação oxidativa dos mesmos;

Todos esses estudos aprofundando-se a análise térmica, com a possível utilização também da técnica da corrente termo-estimulada, em adição à termogravimetria e à calorimetria exploratória diferencial, com o uso de técnicas espectroscópicas para a identificação de reações que ocorram durante a degradação dos filmes, além de empregar as técnicas tradicionais já mostradas.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BASF Technical Sheet] BASF SLEGLE FARBEN – Zinc Phosphate, 1995.
- [2] ROMAGNOLI, R., VETERE, V. F., “Non-Pollutant Corrosion Inhibitive Pigments: Zinc Phosphate, A Review”, *Corrosion Reviews*, **13**(1), 46, 1995.
- [3] ADRIAN, G., BITTNER, A., “Second Generation Phosphate Anti-Corrosive Pigments – Formulating Rules for full Replacement of new Anti-Corrosive Pigments”, *Journal of Coatings Technology*, **58** (740), 59, 1986.
- [4] DEL AMO, B., ROMAGNOLI, R., VETERE, V. F., HERNANDEZ, L. S., “Study of the Anticorrosive Properties of Zinc Phosphate in Vinyl Paints”, *Progress in Coatings*, **33**(1), 28, 1998.
- [5] BURKILL, J. A., MAYNE, J. E. O., “The Limitations of Zinc Phosphate as an Inhibitive Pigment”, *JOCCA*, **71** (9), 273, 1988.
- [6] ROMAGNOLI, R., VETERE, V. F., “Heterogeneous Reaction Between Steel and Zinc Phosphate”, *Corrosion*, **51**(2), 116, 1995.
- [7] GOLDIE, B. P. F., “Calcium exchanged silica anti-corrosion pigment: A review”, *JOCCA*, **71** (9), 257, 1988
- [8] VASCONCELOS, L. W., *Caracterização eletroquímica da ação inibidora de sílica trocadora de cálcio em tintas epóxi*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- [9] MAIA, A. L., *Estudo comparativo de tintas epóxi pigmentadas com fosfato de zinco*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- [10] - VASCONCELOS, L.W., MARGARIT, I.C.P., MATTOS, O.R., FRAGATA, F.L., SOMBRA, A.S.B, “Inhibitory Properties of Calcium Exchanged Silica Epoxy Paintings”, *Corrosion Science*, **43**(12), 2291, 2001.
- [11] VASCONCELOS, L. W., MAIA, A. L., MARGARIT, I. C. P., MATTOS, O. R., FRAGATA, F. de L., DE LIMA NETO, P., TEIXEIRA, B. M., DOS SANTOS, J. L. C., “Comparative behavior of zinc phosphates and calcium exchanged silica paints”. In: 198TH MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 2000, Phoenix- AZ. New Trends in Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Electrochemical Noise Analysis (ENA). Pennington, NJ, USA: The Electrochemical Society, Inc., v.2000. p.60-70, 2000.

- [12] Shieldex Product Information Sheets; GRACE GmbH Worms, Alemanha, 1990.
- [13] SINKO, J., “Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings”, *Prog. Org. Coatings* , **42** (3-4), 267, 2001.
- [14] HOWARTH, G.A., “Legislation-compliant polyurethane and epoxy coatings”, *Pigment & Resin Technology*, 29(6), 325, 2000.
- [15] ARMSTRONG, R. D., ZHOU, S., “The corrosion Inhibition of iron by silicate related materials”, *Corrosion Science*, **28**(12), 1177, 1988.
- [16] SARC, O. L., KASTELAN, L., “The influence of pH on the inhibition of corrosion of iron and mild steel by sodium silicate”, *Corrosion Science*, **21**(4), 265, 1981.
- [17] AMIRUDIN, A, BARREAU, C, HELLOUIN, R., THIERRY, D., “Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy”, *Prog. Org. Coatings* , **25** (4), 339, 1995.
- [18] FLETCHER, T. E., “Ion-exchange pigments for anti-corrosive coatings”, *European Coatings Journal*, **9**, 553, 1991.
- [19] *Ion-exchanged silicas as alternatives to Strontium chromate in coil costing primer* , In Shieldex Product Information Sheets, Grace GmbH, Worms, FRG, 1991.
- [20] AMIRUDIN, A, BARREAU, C., THIERRY, D, “Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Efficiency of Anti-corrosive Pigments in an Epoxy Resin”, *12th Int. Corrosion Congress*, **1**, 114, 1993.
- [21] ROMAGNOLI, R., DEYÁ, M. C., DEL AMO, B., “The mechanism of the anticorrosive action of calcium-exchanged silica”, *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, **86** (B2), 91, 2003.
- [22] CÔRTE-REAL, L., “Novos pigmentos anticorrosivos não tóxicos”, *Corrosão e Protecção de Materiais*, **22** (3), 11, 2003.
- [23] CAPRARI, F.F., DI SARLI, A.R., DEL AMO, B., “Zinc phosphate as corrosion inhibitive pigment of waterborne epoxy paints used for steel protection”, *Pigment & Resin Technology*, **29** (1), 16, 2000.
- [24] BLUSTEIN, G., ROMAGNOLI, R., DEL AMO, B., “The influence of the solubility of zinc phosphate pigments on their anticorrosive behaviour”, *Pigment e Resin Technology*, **29** (2), 100, 2000.
- [25] FRAGATA, F.L., DOPICO, J.E., “Anticorrosive behaviour of zinc phosphate in alkyd and epoxy binders”, *JOCCA*, **74** (3), 92, 1991.

- [26] KUMAR, A.V.R., NIGAM, R.K., “Effect of Anticorrosive Primer Coating on Mild Steel on the Nature of Underneath Corrosion Products”, *Transactions of the Metal Finishers Association of India*, **7**(1), 35, 1998.
- [27] KUMAR, A.V.R., NIGAM, R.K., SCRIVASTAVA, A.K., MONGA, S.S., “Mossbauer Spectroscopy of Corrosion Products Obtained Beneath Mild Steel Coated with Different Phosphate Primers”, *Bulletin of Electrochemistry*, **15**(3-4), 160, 1999.
- [28] GUENBOUR, A., BENBACHIR, A., KACEMI, A., “Evaluation of the Corrosion Performance of Zinc-Phosphate Painted Carbon Steel”, *Surface & Coatings Technology*, **113** (1-2), 36, 1999.
- [29] HERNANDEZ, L.S., DEL AMO, B., ROMAGNOLI, R., “Accelerated and EIS Test for Anticorrosive paints Pigmented with Ecological Pigments”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **46**(3), 194, 1999.
- [30] AMIRUDIN, A., BARREAU, C., HELLOUIN, R., THIERRY, D., “Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Efficiency of Anti-corrosive Pigments in Epoxy Resin”, *British Corrosion Journal*, **30**(2), 128, 1995.
- [31] BITTNER, A. “Advanced Phosphate Anticorrosive Pigments for Compliant Primers”. *Journal of Coatings Technology*, **61** (777), 1989.
- [32] BETHENCOURT, M., BOTANA, F. J., MARCOS, M., OSUNA, R. M., SÁNCHEZ-AMAYA, J. M., “Inhibitor Properties of “Green” Pigments for Paints”, *Progress in Organic Coatings*, **46** (4), 280, 2003.
- [33] VAN WESTING, E.P.M., FERRARI, G.M., DE WIT, J.H.W., “The Determination of Coating Performance with Impedance Measurements – IV. Protective Mechanisms of Anticorrosion Pigments”, *Corrosion Science*, **36** (8), 1323, 1994.
- [34] ZIN, I.M., LYON, S.B., BADGER, S.J., SCANTLEBURY, J.D., POKHMURSKII, V.I., “Chromate-free inhibiting pigments for coil-coated galvanised steel”, *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, Vol2, Paper 21, 1999.
- [35] ZIN, I.M., LYON, S.B., POKHMURSKII, V.I., “Corrosion control of galvanised steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture”, *Corrosion Science*, **45**(4), 777, 2003.
- [36] SICKFELD, J., MIELKE, W., “Application of thermal analysis for the investigation of epoxy resins”, *Progress in Organic Coatings*, **12** (27), 116, 1984.
- [37] ARAÚJO, W. S., *Influência dos óleos naturais nas propriedades anticorrosivas das tintas alquídicas*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

- [38] - BUCCI, C., FIESCHI, R., "Ionic thermoconductivity. Method for the investigation of polarization in insulators", *Physical Review Letters*, **12**, 1, 16 (1964).
- [39] LE PEN, C., LACABANNE, C., PÉBÈRE, N., "Structure of waterborne coatings by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method: influence of fillers", *Progress in Organic Coatings*, 39 (2-4), 167, 2000.
- [40] LE PEN, C., *Etude par spectroscopies d'impedance electrochimique et de courants thermostimules de polymeres charges hydrodiluable pour peintures aeronautiques*, Tese de Doutorado, Université Paul Sabatier, Toulouse, França, 2000.
- [41] <http://www.micronal.com.br/farmaceuticas.pdf>, em 20/09/2003.
- [42] MAGGANA, C., PISSIS, P., "Water Sorption and Diffusion Studies in an Epoxy Resin System", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **37**, 1165, 1999.
- [43] DIAMANT, Y., MAROM, G., BROUTMAN, L. J., "The effect of Network Structure on Moisture Absorption of Epoxy Resins", *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 3015, 1981.
- [44] ADAMSON, M. J., "Thermal Expansion and Swelling of Cured Epoxy Resin used in Graphite/epoxy Composite Materials", *Journal of Materials Science*, **15**, 1736, 1980.
- [45] IVANOVA, K. I., PETHRICK, R. A., AFFROSSMAN, S., "Investigation of Hydrothermal Ageing of a Filled Rubber Toughened Epoxy Resin Using Dynamic Mechanical Thermal Analysis and dielectric Spectroscopy", *Polymer*, **41**, 6787, 2000.
- [46] XU, S., *Evaluating Thermal and Mechanical Properties of Electrically Conductive Adhesives for Electronic Applications*, Ph.D. dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA, 2001.
- [47] PARK, S.-J., KIM, H.-C., LEE, H.-I., SUH, D.-H., "Thermal Stability of Imidized Epoxy Blends Initiated by N-Benzylpyrazinium Hexafluoroantimonate Salt", *Macromolecules*, **34** (22), 7573, 2001.
- [48] DOYLE, C. D., "Estimating Thermal Stability of Experimental Polymers by Empirical Thermogravimetric Analysis", *Anal. Chem.*, **33** (1), 77, 1961.
- [49] WU, C. S., LIU, Y. L., CHIU, Y. C., CHIU, Y. S., "Thermal stability of epoxy resins containing flame retardant components: na evaluation with thermogravimetric analysis", *Polymer Degradation and Stability*, **78** (1), 41, 2002.
- [50] Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy - http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm em 12/02/2004.
- [51] MANSFELD, F., KENDIG, M. W., "Electrochemical impedance spectroscopy of protective coatings", *Werkst. und Korros.*, **36**(11), 473, 1985.

- [52] AMIRUDIN, A., THIERRY, D., “Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals”, *Prog. Org. Coat.*, **26** (1), 1, 1995.
- [53] VAN WESTING, E.P.M., Determination of coating performance with impedance measurements, 1992, Pasmans Offsetdrukkerij B.V., Delft, The Netherlands.
- [54] VAN WESTING, E.P.M., FERRARI, G.M., DE WIT, J.H.W., “The Determination of Coating Performance with Impedance Measurements – II. Water Uptake of Coatings”, *Corr. Sci.*, **36** (8), 957, 1994.
- [55] <http://www.towson.edu/~debye/chem49x/silica.doc>, em 01/08/2003.
- [56] ASTM D714-56 (1974), *Standard Method of Evaluating Degree of Blistering of Paints*.
- [57] ASTM D4541-85 (1989), *Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers*.
- [58] ASTM D1654-92 (1992), *Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments*.
- [59] ASTM D610-68 (1974), *Standard Method of Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces*.
- [60] ASTM G85-98 (1998), *Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing, Annex A5] dilute electrolyte cyclic fog dry test*.
- [61] MARGARIT, I. C. P., *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.
- [62] ASTM C871-95 (2000), *Standard Test Methods for Chemical Analysis of Thermal Insulation Materials for Leachable Chloride, Fluoride, Silicate, and Sodium Ions*.
- [63] ASTM G1-90 (1999) e1, *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and evaluating Corrosion Test Specimens*.
- [64] ASTM D1653-93 (1999), *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Organic Coating Films*.
- [65] OSAWA, T., “A new method of analyzing thermogravimetric data”, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**, 1881, 1965.
- [66] BELLAMY, L.J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, vol. 1, 3^a Ed, Ed. Chapman and Hall, New York, 1975.
- [67] LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., *Caracterização de polímeros*, Cap.8-12, 213-284, E-papers, Rio de Janeiro, 2001.

- [68] M. PIENS, M., DE DEURWAERDER, H., “Effect of coating stress on adherence and on corrosion prevention”, *Progress in Organic Coatings*, **43** (1-3), 18 (2001).
- [69] <http://www.dow.com/em01/10/2003>.
- [70] VALENZUELA, M. A., BOSCH, P., JIMÉNEZ-BECERRILL, J., QUIROZ, O., PÁEZ, A. I., “Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **148** (1-3), 177, 2002.
- [71] PAWLIG, O., TRETTIN, R., “Synthesis and characterization of α -hopeite, Zn₃(PO₄)₂*4H₂O”, *Materials Research Bulletin*, **34** (12/13), 1959, 1999.
- [72] CLARK, R. P., REINHARDT, F. W., “Thermal decomposition of zinc chromates”, *Thermochimica Acta*, **8** (1-2), 185, 1974.
- [73] LEITINHO, J.L., VASCONCELOS, L.W., MARGARIT, I.C.P., MATTOS, O.R., FEITOSA, J.P.A., “Estabilidade térmica de tintas epoxídicas em presença de pigmentos anticorrosivos”, 7^o.Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte, 2003.
- [74] TSUTSUMI, N., TSUJI, A., HORIE, C., KIYOTSUKURI, T., “Preparation and Properties of Silicon-Containing Polyimides”, *Eur. Polym. J.*, **24** (9), 837, 1988.
- [75] GU, A., LIANG, G., “Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, **80** (2), 383, 2000.
- [76] BERGUM, E. J., “Thermal Analysis of Base Materials Through Assembly”, *Printed Circuit Design & Manufacture*, **20** (9), 36, 2003.
- [77] VASCONCELOS, L.W., MARGARIT, I.C.P., MATTOS, O.R., FRAGATA, F.L., LIMA-NETO, P., 7th Int. Symp. on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Hungary, Proceedings em CD-ROM, Paper 097 (MAI/2000).
- [78] MANDEVILLE, C. W., WEBSTER, J. D., RUTHERFORD, M. J., TAYLOR, B. E., TIMBAL, A, FAURE, K., P., “Determination of molar absorptivities for infrared absorption bands of H₂O in andesitic glasses”, *American Mineralogist*, **87**, 813 (2002).

ANEXO

FOTOGRAFIAS COMPLETAS DAS AMOSTRAS APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO

Na Figura A.1 temos fotografias representativas do aspecto visual das amostras após ensaio de imersão total em meio de NaCl 0,01M e Na₂SO₄ 0,01M.

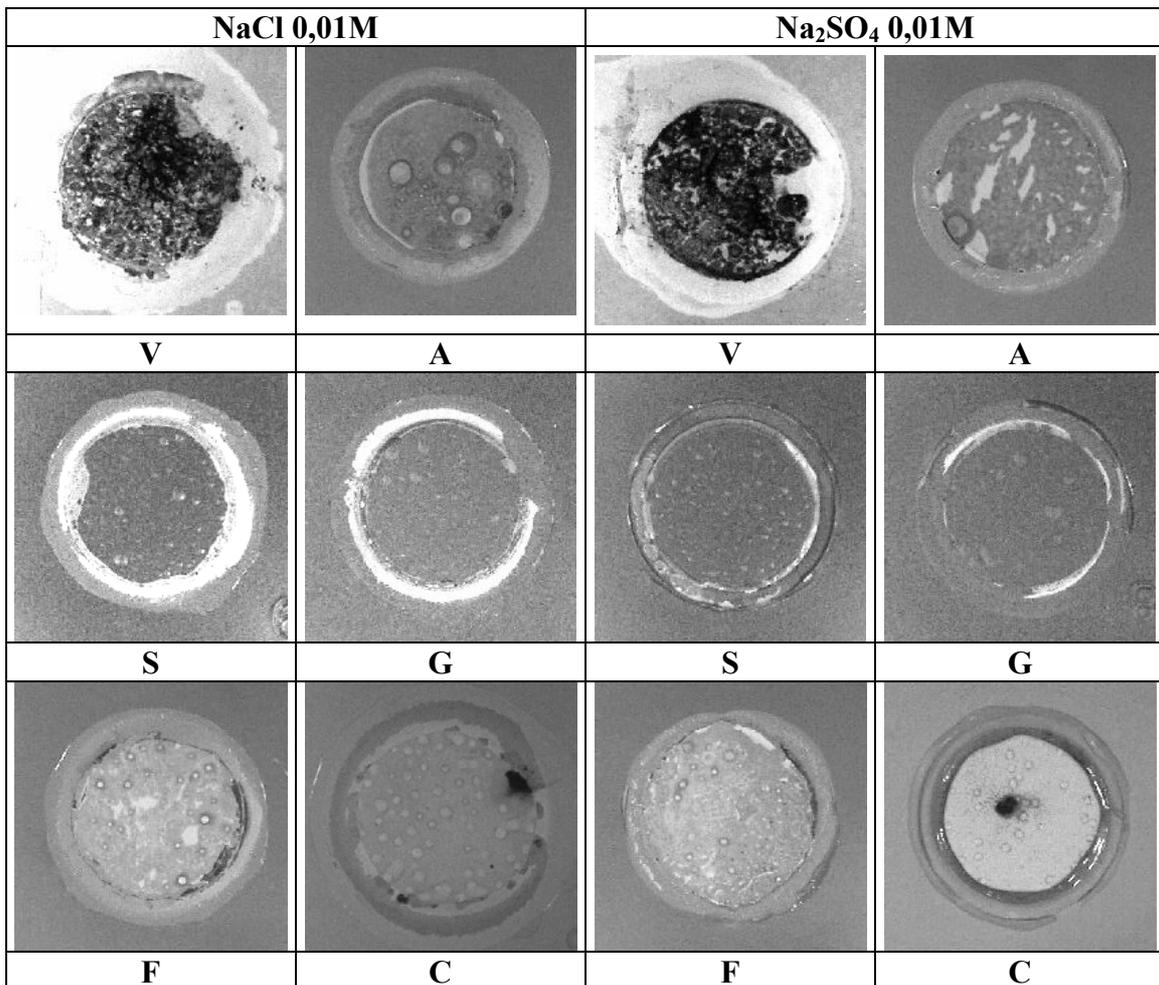


Figura A.1 – Aspecto visual das amostras após 350 dias de imersão total – NaCl 0,01M e Na₂SO₄ 0,01M.

Na Figura A.2 temos fotos representativas das tintas S, G, F e C mostrando a corrosão sob o revestimento das amostras submetidas à imersão total em meio de cloreto e em meio de sulfato.

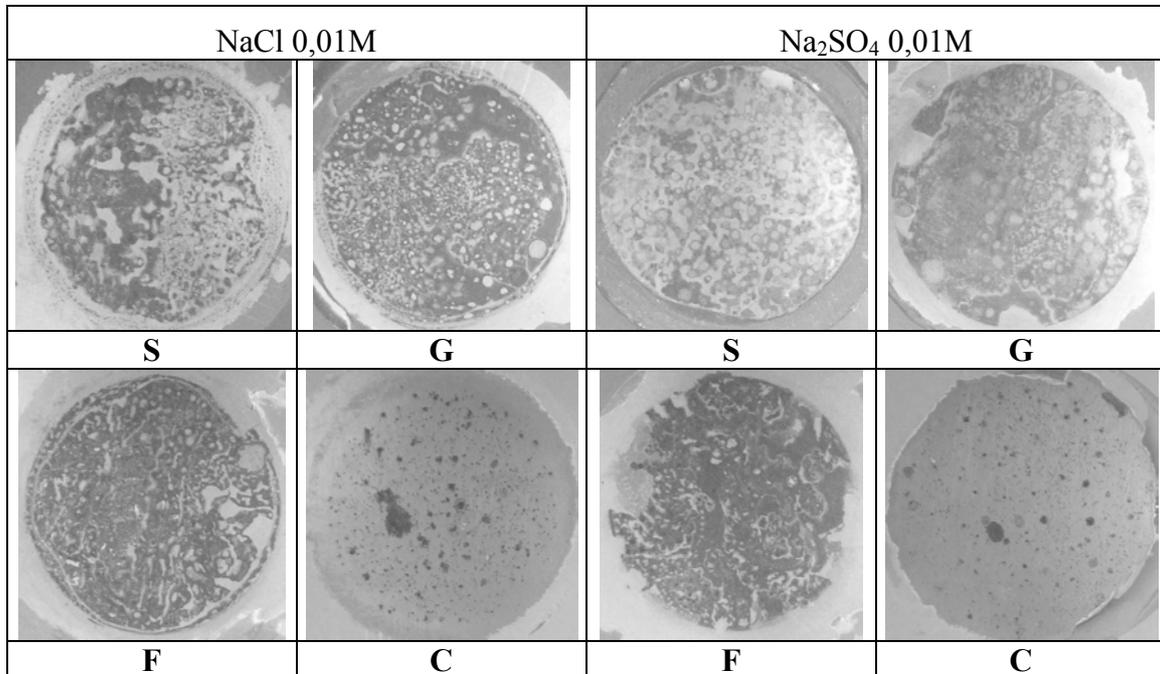


Figura A.2 – Corrosão sob o revestimento nas amostras após 350 dias de imersão total, amostras S, G, F e C – NaCl 0,01M e Na₂SO₄ 0,01M

Nas Figuras A.3 e A.4 temos fotografias representativas do aspecto visual das amostras e mostrando a corrosão sob o revestimento das mesmas após ensaio acelerado Prohesion.

PROHESION

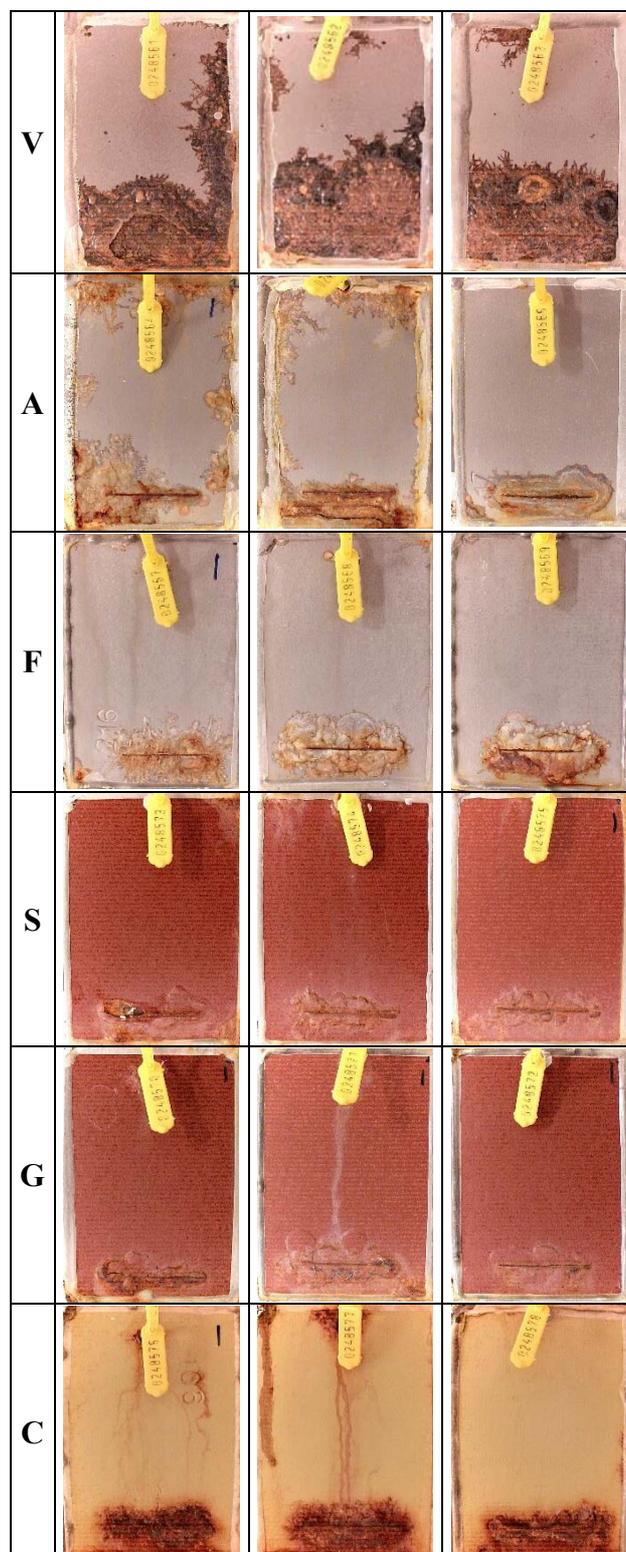


Figura A.3 - Fotos das amostras após 2500 horas – Ciclo prohesion

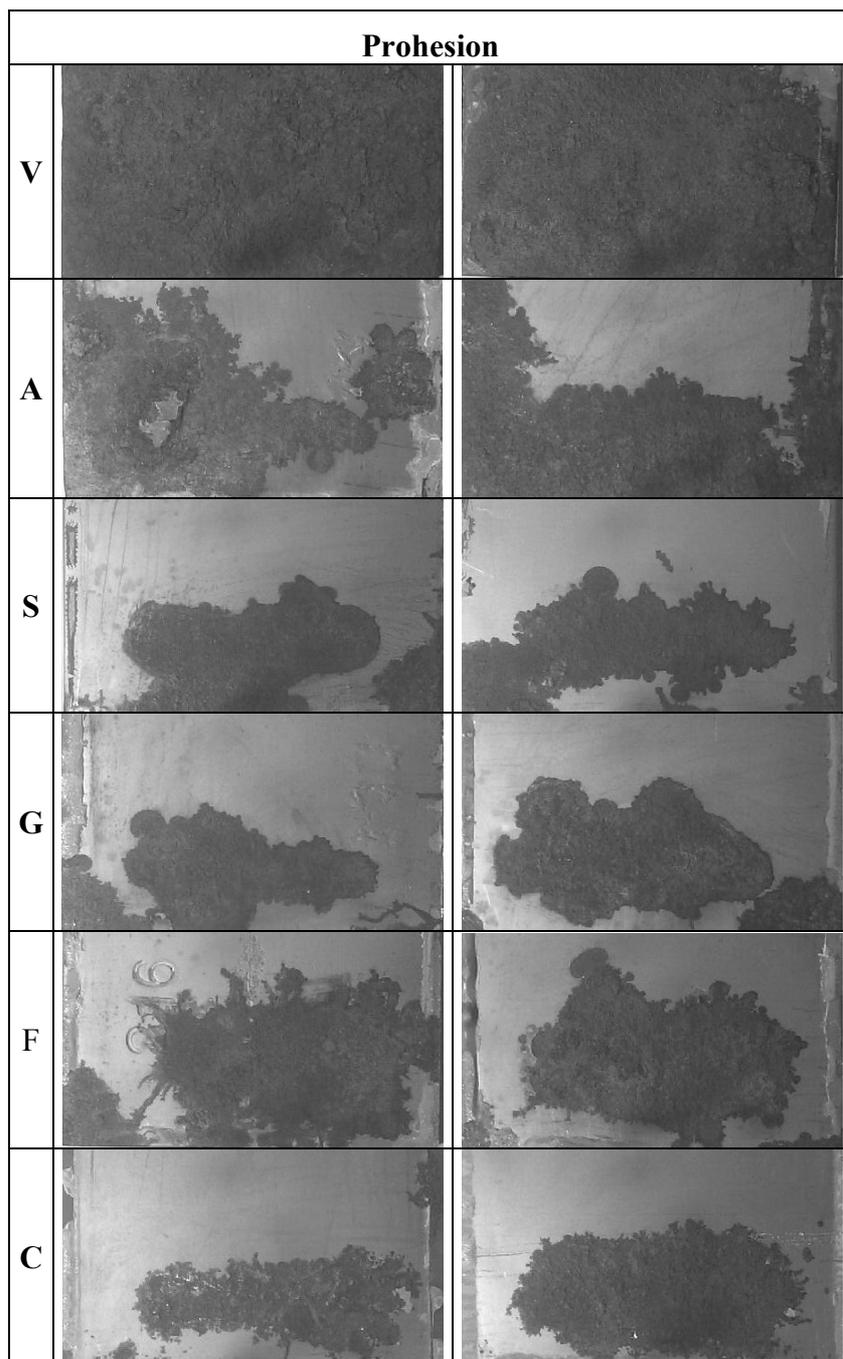


Figura A.4 - Corrosão sob o revestimento nas amostras após 2500 h de exposição – Ensaio cíclico Prohesion (trecho em torno do risco).

Nas Figuras A.5 e A.6 temos fotografias representativas do aspecto visual das amostras após ensaios de exposição em ambientes marinho e industrial, respectivamente.

AMBIENTE MARINHO

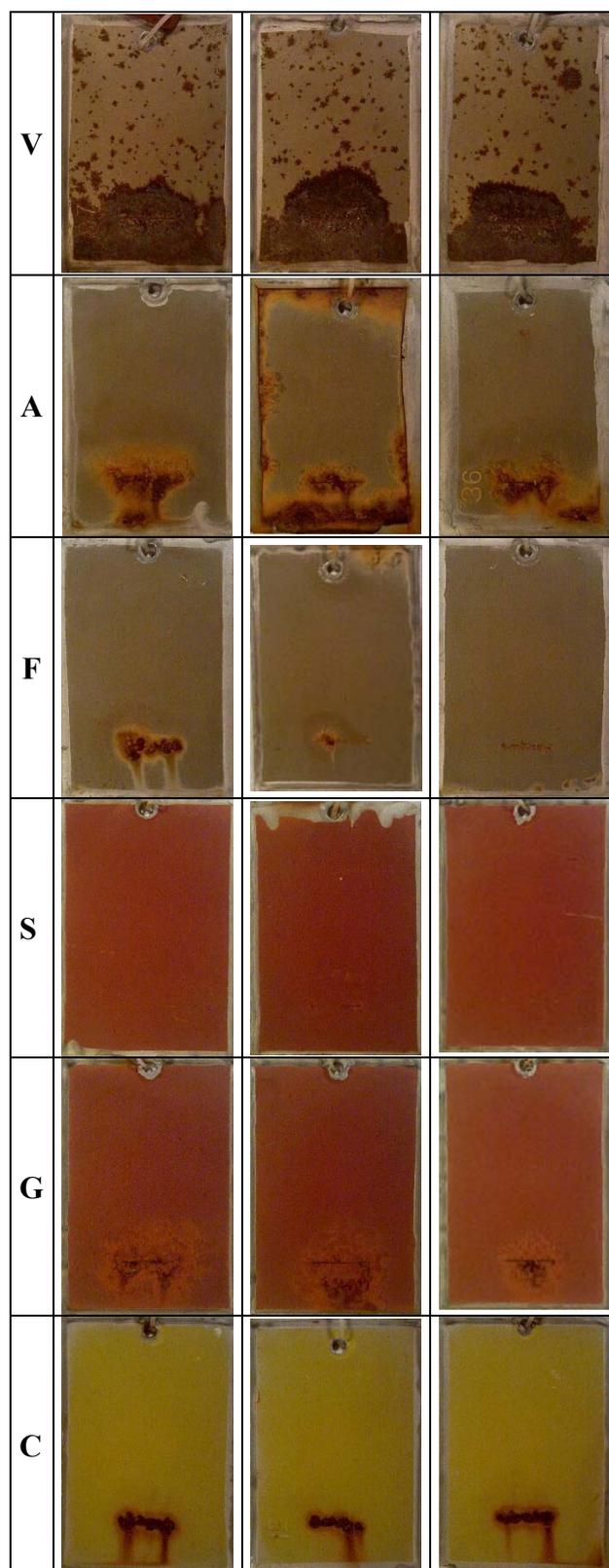


Figura A.5 - Fotos das amostras após um ano de exposição – Ambiente marinho.

AMBIENTE INDUSTRIAL

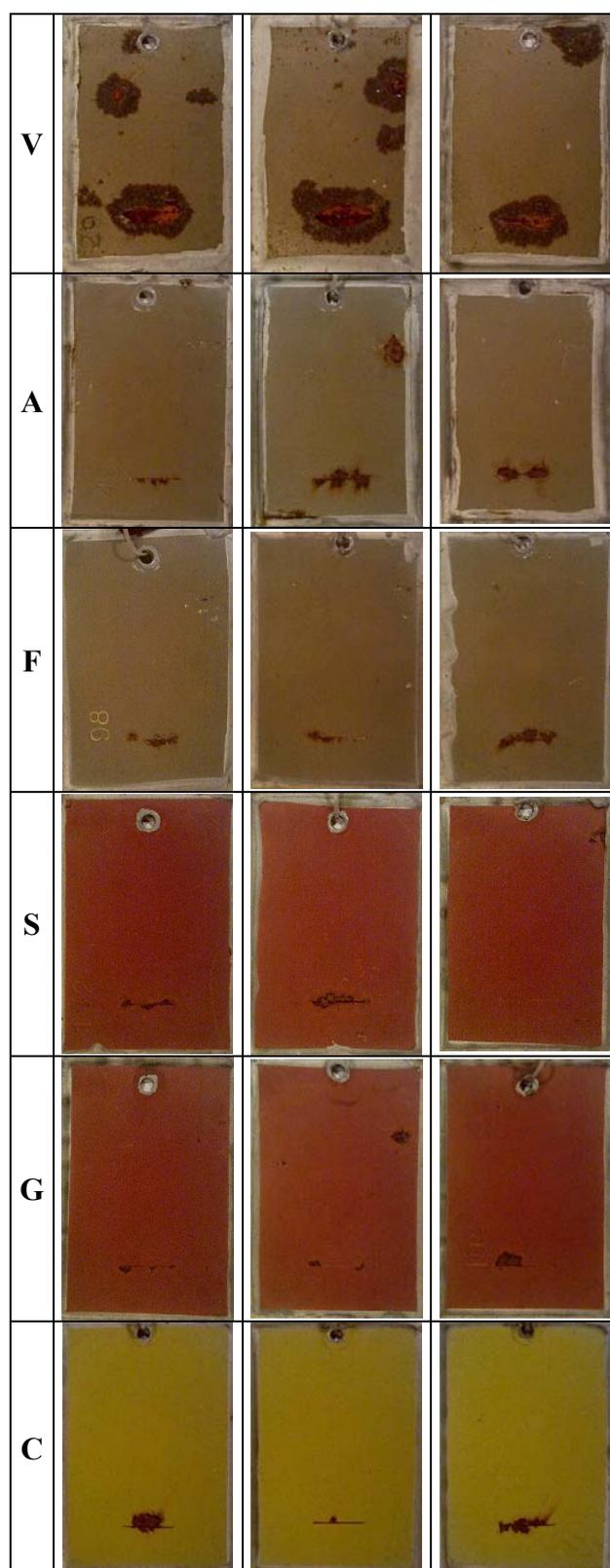


Figura A.6 - Fotos das amostras após um ano de exposição – Ambiente industrial.