

DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE ESQUEMAS DE PINTURA COM TINTAS PRIMÁRIAS EM PÓ PIGMENTADAS COM ZINCO

Artigo submetido em Outubro de 2008
e aceite em Março de 2009

F. FRAGATA(*)⁽¹⁾ e A. ORDINE⁽¹⁾

Resumo

No presente trabalho, apresentam-se os resultados de um estudo cujo objetivo foi avaliar o desempenho à corrosão de esquemas de pintura, contendo tintas primárias em pó pigmentadas com zinco, em comparação com o de esquemas tradicionais com tintas primárias ricas em zinco à base de solventes orgânicos. O estudo envolveu não só a realização de ensaios nos esquemas de pintura, mas também a avaliação isolada de tintas primárias pigmentadas com pó de zinco, a qual foi feita com base nos resultados de ensaios eletroquímicos e de resistência à corrosão, sob diferentes condições de exposição e agressividade.

Palavras Chave: Tintas Primárias em Pó, Zinco, Desempenho Anticorrosivo

Anticorrosive Performance of Paint Systems containing Zinc Dust Pigmented Powder Primers

Abstract

This work shows the results of a study in which its aim was to evaluate the anticorrosive performance of paint systems, containing zinc dust pigmented powder primers and to compare such performance to the one presented by traditional paint systems containing zinc rich primers. The study concerned not only the accomplishment of tests with the paint systems, but also the individual evaluation of the primers pigmented with zinc dust powder. Electrochemical and corrosion resistance tests were carried out under different conditions of exposure and aggressiveness.

Keywords: Powder Primers, Zinc, Anticorrosive Performance

1. INTRODUÇÃO

No campo da proteção anticorrosiva de estruturas metálicas e de equipamentos em geral, confeccionados em aço-carbono, os esquemas de pintura com tintas primárias ricas em zinco são bastante conhecidos e utilizados por conferirem, ao referido substrato, um desempenho superior ao dos esquemas que possuem mecanismo de proteção somente por barreira. Tal comportamento deve-se ao facto das tintas ricas em zinco possuírem um mecanismo de proteção anticorrosiva baseado nos princípios da proteção catódica. Ao longo dos últimos anos, as tintas líquidas ricas em zinco mais utilizadas têm sido aquelas à base de resinas epoxídicas

e de silicatos em geral (ex.: silicato de etila). Recentemente, foram introduzidas no mercado brasileiro as tintas primárias em pó pigmentadas com zinco, ainda que se saiba que a tecnologia das tintas em pó é bastante conhecida e eficiente, especialmente no que diz respeito ao aspecto da proteção anticorrosiva, além de ser de baixo impacto ambiental. A necessidade de se conhecer o potencial de aplicação e as características técnicas das tintas primárias em pó pigmentadas com zinco levou o CEPEL a realizar um estudo neste sentido, em colaboração com dois importantes fabricantes de tintas em pó. O estudo realizado envolveu a

execução de ensaios eletroquímicos e de resistência à corrosão em tintas primárias em pó pigmentadas com zinco, bem como em esquemas de pintura contendo as referidas tintas. Para fins de comparação, foram utilizadas tintas líquidas ricas em zinco tradicionais, de desempenho conhecido, as quais, juntamente com os esquemas de pintura correspondentes, foram submetidas aos mesmos ensaios das tintas em pó.

Neste trabalho, apresentam-se a metodologia do estudo realizado, os resultados dos ensaios eletroquímicos e de resistência à corrosão, bem como as considerações técnicas a respeito

⁽¹⁾ Centro de Pesquisas de Energia Eléctrica - CEPEL | Av. Horácio Macedo, 354 - Cidade Universitária 21941-911 Rio de Janeiro, RJ - Brasil

^(*) A quem a correspondência deve ser dirigida, email: fragata@cepel.br

do desempenho anticorrosivo das tintas primárias em pó pigmentadas com pó de zinco. Vale ressaltar que os resultados e as considerações técnicas aqui apresentadas se referem apenas aos produtos utilizados no estudo em questão. Em função do avanço tecnológico no setor de tintas em pó, é possível que novos produtos, com melhor desempenho venham a ser lançados no mercado. Logo, os resultados não podem ser generalizados de forma indiscriminada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação da superfície dos provetes

Os provetes foram confeccionados a partir de chapas de aço-carbono AISI 1020, com carepa de laminação intacta (grau A), de acordo com a norma ISO 8501-1 [1], com dimensões de 150 mm x 100 mm e espessura de 4,8 mm. Após um processo de desengorduramento das chapas, por meio de solventes orgânicos, estas foram submetidas a dois processos de preparação de superfície, um por meio de jateamento abrasivo e outro através de tratamento químico de fosfatação. O jateamento abrasivo (JA) foi realizado utilizando-se granalha de aço angular (G50) e o grau de limpeza final foi o ASa3 (metal branco), conforme a norma ISO 8501-1 [1]. O valor médio de rugosidade foi de 50 μm .

No que diz respeito ao processo de fosfatação (FZ), este foi realizado nas instalações de uma empresa aplicadora de tintas em pó e consistiu nas seguintes etapas:

- Desengorduramento alcalino a quente durante 10 minutos, a uma temperatura de 75 °C;
- Lavagem com água;
- Decapagem química por meio de solução de ácido clorídrico (HCl, 33%);
- Lavagem com água;
- Imersão em banho de refinador (sais de titânio);
- Imersão em banho de fosfato de zinco a frio (temperatura ambiente);
- Lavagem com água;
- Secagem em estufa a 110 °C.

Após o processo de fosfatação, a massa de fosfato na superfície foi de 2,2 g.m⁻², para uma camada com, aproximadamente, 4 μm de espessura.

Tabela 1 - Características das tintas primárias pigmentadas com zinco.

Tipo	Tinta	Resina	Teor de Zn na película seca (*) (%)	Fabricante
Pó	KZ	Epóxi	46	K
	WZ	Epóxi	63	W
Líquida	EP.Zn	Epóxi-poliâmida	82	K
	MCU85	Poliisocianato (cura com umidade do ar)	85	B
	N1661 (**)	Silicato de etila	75	K

(*) O teor de zinco metálico, no caso das tintas em pó, foi determinado de forma direta pelo método de evolução de hidrogênio (NBR 6639 [2]). Nas tintas líquidas, foi calculado a partir do teor de zinco metálico no pigmento e do teor de sólidos em massa.

(**) N1661 corresponde à norma PETROBRAS da tinta primária rica em zinco à base de silicato de etila.

2.2. Tintas primárias pigmentadas com zinco utilizadas no estudo

Todo o trabalho foi conduzido de forma conjunta com a participação de três fabricantes de tintas, os quais foram codificados pelas letras B, K e W. Dentre os três, apenas os fabricantes K e W participaram com as tintas em pó no estudo. Quanto às tintas primárias pigmentadas com zinco (em pó e líquidas), estas estão descritas na Tabela 1.

Vale ressaltar que as tintas líquidas correspondem a produtos tradicionais e foram inseridas no estudo com o objetivo de auxiliar na avaliação das propriedades das tintas em pó pigmentadas com zinco.

2.3. Descrição dos esquemas de pintura

No presente estudo, também foram realizados ensaios de resistência à corrosão em esquemas de pintura contendo algumas das tintas primárias pigmentadas com zinco, descritas na Tabela 1. A descrição dos esquemas de pintura com tintas em pó e com tintas líquidas está apresentada nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Quanto à codificação dos esquemas de pintura, esta foi feita considerando-se o fabricante e o tipo de tinta. A letra E, antes do código, foi adicionada para informar que se trata de um esquema de pintura e não de uma tinta primária isoladamente.

2.4. Aplicação das tintas

As tintas em pó foram aplicadas por meio de pistola eletrostática, nas instalações dos seus respectivos fabricantes, porém com a presença constante de um técnico do CEPEL para acompanhar o referido

processo. Basicamente, no caso das tintas primárias pigmentadas com zinco, após a aplicação das mesmas, a cura foi processada à temperatura de 200 °C durante um período de 10 minutos.

Quanto às duas camadas de tinta em pó, no caso dos esquemas de pintura, foi necessário submeter a primeira camada a um processo de pré-cura, antes da aplicação da segunda camada. A pré-cura foi realizada à temperatura de 200 °C durante 3 minutos, nos esquemas E-KZ e E-KZf, e a 180 °C durante 5 minutos, nos esquemas E-Kb e E-Kbf. Após tais períodos, a segunda camada foi aplicada, e a cura total do esquema ocorreu à temperatura de 200 °C, durante um período de 10 minutos.

No caso das tintas líquidas, todas foram aplicadas por meio de pistola convencional, nas instalações do CEPEL, obedecendo-se, rigorosamente, às recomendações dos respectivos fabricantes.

2.5. Ensaios de desempenho realizados nas tintas e nos esquemas de pintura

Nos provetes revestidos com as tintas primárias pigmentadas com zinco, foram realizados ensaios eletroquímicos e ensaio de exposição à névoa salina, em conformidade com a norma ASTM B 117 [3], durante um período de exposição de 60 dias. Para este ensaio, todos os provetes possuíam incisão no revestimento. Quanto aos ensaios eletroquímicos, estes foram realizados utilizando uma célula de 3 eletrodos e um potenciostato, conforme o esquema mostrado na Figura 1 e compreenderam os seguintes testes:

- Curvas de potencial versus tempo, ao

Tabela 2 - Descrição básica dos esquemas de pintura com tintas em pó, com e sem tintas primárias pigmentadas com zinco.

Esquema	Preparação de superfície	Descrição básica
E-KZ	Jateamento abrasivo	<ul style="list-style-type: none"> 1 demão de tinta primária KZ (80µm) 1 demão de tinta de acabamento poliéster (90µm)
E-KZf (*)	Fosfatação	<ul style="list-style-type: none"> 1 demão de tinta primária KZ (80µm) 1 demão de tinta de acabamento poliéster (90µm)
E-Kb(**)	Jateamento abrasivo	<ul style="list-style-type: none"> 1 demão de tinta primária epóxi em pó, de proteção por barreira (100 µm) 1 demão de tinta de acabamento poliéster (90 µm)
E-Kbf(***)	Fosfatação	<ul style="list-style-type: none"> 1 demão de tinta primária epóxi em pó, de proteção por barreira (100 µm) 1 demão de tinta de acabamento poliéster (90 µm)

(*) Corresponde ao esquema E-KZ, porém aplicado sobre superfície fosfatada.

(**) Corresponde a um esquema de pintura sem tinta primária pigmentada com zinco, portanto com mecanismo de proteção por barreira.

(***) Corresponde ao esquema E-Kb, porém aplicado sobre superfície fosfatada, que é um esquema conhecido de proteção por barreira, utilizado em muitas empresas.

Tabela 3 - Descrição dos esquemas de pintura com tintas líquidas.

Esquema	Descrição básica
E-MCU85	<ul style="list-style-type: none"> 1 demão da tinta primária MCU85 (80 µm) 1 demão de tinta intermediária epóxi de alta espessura (120 µm) 1 demão de tinta de acabamento poliuretano acrílico alifático, na cor branca (60 µm)
E-EP.Zn	<ul style="list-style-type: none"> 1 demão da tinta primária EP.Zn (80 µm) 1 demão de tinta intermediária epóxi de alta espessura curada com poliamida (140 µm) 1 demão de tinta de acabamento poliuretano acrílico alifático (60 µm)
E-N1661	<ul style="list-style-type: none"> 1 demão da tinta primária N1661 (70 µm) 1 demão de tinta intermediária epóxi de alta espessura, curada com poliamida (120 µm) 1 demão de tinta de acabamento poliuretano acrílico alifático (60 µm)
E-b(*)	<ul style="list-style-type: none"> 1 demão de tinta primária epóxi-poliamida, de alta espessura, pigmentada com fosfato de zinco e óxido de ferro (120 µm) 1 demão de tinta intermediária epóxi de alta espessura curada com poliamida (140 µm) 1 demão de tinta de acabamento poliuretano acrílico alifático (60 µm)

(*) Esquema de pintura sem tinta primária rica em zinco.

longo de 60 dias, em provetes com e sem área de aço exposta. No primeiro caso, a área de aço exposta, em forma circular, foi de 5 %, em relação à área total submetida ao ensaio. O eletrólito foi uma solução de NaCl 3,5 %, com pH igual a 7.

- Curvas de polarização anódica (na condição inicial e após 30 dias de imersão em solução de NaCl 3,5 %).

Nos provetes revestidos com os esquemas de pintura descritos nas Tabelas 2 e 3, foram realizados dois ensaios de resistência à corrosão: ensaio cíclico, em

laboratório, e ensaio de exposição em campo, conduzido de forma acelerada. No ensaio cíclico, os provetes, todos possuindo incisão no revestimento, foram expostos por, aproximadamente, 4000 horas às seguintes condições de agressividade:

- 7 dias de exposição à radiação ultravioleta (UV-B) e condensação de humidade (ciclo de 8 h de UV-B e 4 h de condensação), conforme norma ASTM G 154 [4].
- 1 dia a baixa temperatura (≈ -10 °C), em "freezer".

- 6 dias de exposição em câmara de névoa salina contínua, em conformidade com a norma ASTM B 117 [3].

Quanto ao ensaio de exposição em campo, este foi conduzido na estação de ensaio de corrosão atmosférica do CEPEL, a qual está localizada na Cidade Universitária – Ilha do Fundão, no Rio de Janeiro e cuja atmosfera é caracterizada como urbana especial, em função da presença de gás sulfídrico (H₂S) em concentrações elevadas. Para acelerar o processo de corrosão, os provetes foram pulverizados com solução de NaCl 1%, duas vezes por semana. O tempo total de exposição foi de doze meses e foram utilizados provetes com e sem incisão no revestimento.

Adicionalmente, foram realizados ensaios de aderência nos provetes revestidos com os esquemas de pintura, antes do início dos ensaios de resistência à corrosão e após a conclusão dos mesmos, através do método de resistência à tração (ASTM D 4541-A4 [5], por meio do equipamento PATTI®).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaios eletroquímicos

3.1.1. Potencial versus tempo

O potencial de corrosão representa um compromisso entre os processos anódicos e catódicos que têm lugar simultaneamente na superfície de um eletrodo e, portanto, a sua medição fornece informações sobre o que está ocorrendo na interface eletrodo-solução. Uma tinta rica em zinco apresenta, normalmente, em seu estágio inicial (após aplicação, secagem e cura da película), potencial de corrosão de (-1100 a -1000) mV, em relação ao eletrodo de calomelano saturado, numa solução de NaCl 3,5%. Isso indica que a tinta está conferindo proteção ao aço pelos princípios básicos da proteção catódica, embora se saiba que isto é possível a partir de potenciais mais eletronegativos que -800 mV. Com o decorrer do tempo, o zinco contido na película vai sendo oxidado e o potencial, como consequência, desloca-se na direção anódica (menos negativa). Em geral,

quando o potencial atinge valores menos negativos do que -770 mV, a proteção galvânica cessa e o aparecimento de corrosão do aço pode ocorrer. Na Tabela 4 apresentam-se os resultados das medidas iniciais de potencial, realizadas nos provetes revestidos com as tintas primárias pigmentadas com zinco, as quais foram obtidas após 3 horas de imersão na solução de NaCl 3,5%.

Como pode ser observado, com exceção da tinta WZ, todas as demais apresentaram potenciais entre $(-982$ e $-1050)$ mV, o que está coerente com o que foi descrito anteriormente. No caso da tinta WZ, observou-se um valor de potencial de -440 mV, o que não era esperado. Tal facto causou certa surpresa, uma vez que a tinta KZ, com teor mais baixo de zinco metálico na película seca, apresentou um potencial de -982 mV. Foi realizada, então, uma investigação adicional no filme da tinta WZ e verificou-se que, superficialmente, a camada de revestimento se encontrava bastante resistiva. Decidiu-se executar um lixamento enérgico na superfície, de modo a expor as camadas inferiores do revestimento. No processo de lixamento, a redução de espessura foi da ordem de 10%. Em seguida, mediu-se o valor de potencial na região lixada e o valor obtido ficou compreendido entre $(-900$ e $-1000)$ mV. Isto mostra que no processo de fusão ou cura da película de tinta, há a formação de uma camada superficial muito resistiva. Como a tinta KZ, com teor mais baixo de zinco metálico, não apresentou tal comportamento, pode-se supor que o processo de fabricação das tintas primárias em pó pigmentadas com zinco tem influência bastante significativa nas propriedades finais da película, principalmente com relação ao aspecto da proteção galvânica. Vale ressaltar que, como o trabalho foi executado de forma conjunta, o fabricante da tinta WZ, ao tomar conhecimento dos resultados, iniciou um estudo no sentido de eliminar o problema observado.

Na Figura 2 mostram-se os resultados da monitoração de potencial *versus* tempo dos provetes revestidos com as tintas primárias pigmentadas com zinco, sem área de aço exposta. Nela, pode se observar que, no caso da tinta WZ, constam os resultados do revestimento com e sem lixamento superficial.

Tabela 4 - Resultados da medição de potencial de eletrodo das tintas primárias pigmentadas com zinco, após 3 horas de imersão em NaCl 3,5%.

Tipo	Tinta	Potencial(*) (mV)
Pó	KZ	-982
	WZ	-440
Líquida	EP.Zn	-1042
	MCU85	-1048
	N1661	-1050

(*) em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

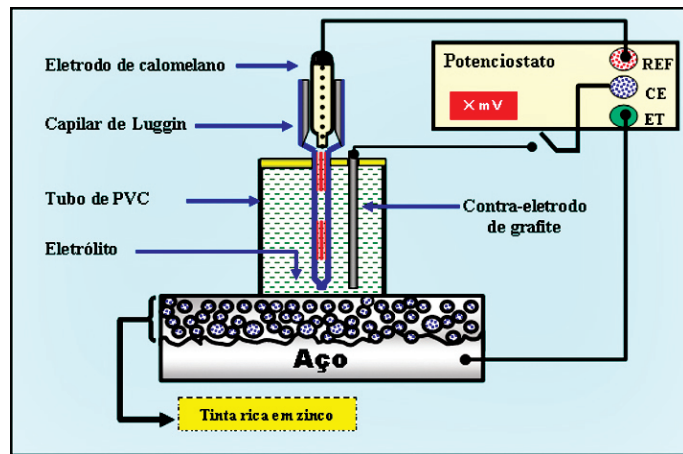


Fig. 1 - Esquema da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos.

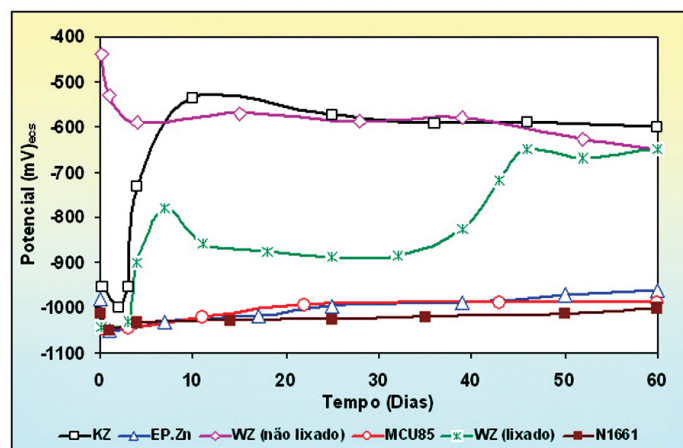


Fig. 2 - Monitoração de potencial ao longo do tempo, nos provetes sem área de aço exposta.

Um dos primeiros aspectos que chama a atenção no gráfico da Figura 2 é que a tinta WZ, com superfície do revestimento lixada, apresentou valores de potencial dentro da faixa de proteção até,

aproximadamente, o quadragésimo dia, o que não ocorreu com o revestimento não lixada. Tal como descrito anteriormente, o lixamento, certamente, expôs o zinco das camadas inferiores e com isso, obteve-

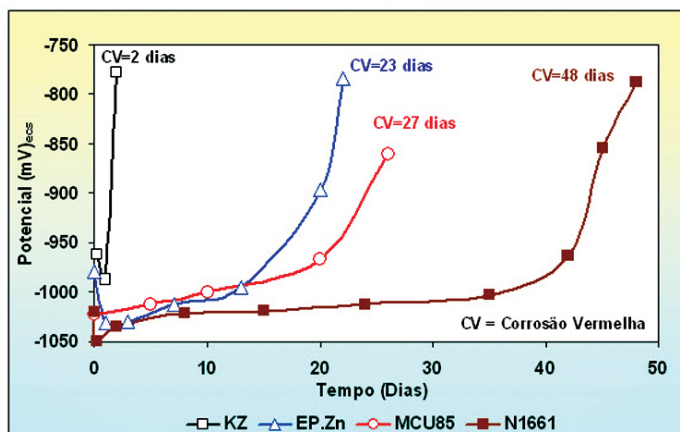


Fig. 3 - Monitoração de potencial ao longo do tempo, nos provetes com área de aço exposta.

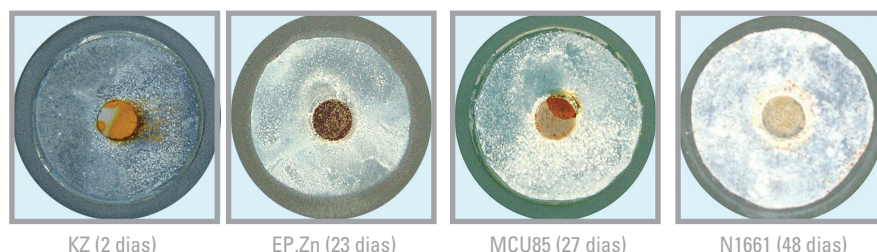


Fig. 4 - Aspecto da região dos provetes com área de aço exposta, logo após a constatação de corrosão vermelha na mesma.

se um comportamento de potencial mais coerente com o esperado para uma tinta pigmentada com zinco. Pode-se também observar que a tinta WZ, com a superfície lixada, apresentou, ao longo do ensaio, valores de potencial mais eletronegativos que a tinta KZ. Certamente, isto é decorrente da tinta WZ possuir teor mais elevado de zinco metálico na película. Quanto às demais tintas (EP.Zn, MCU85 e N1661), todas apresentaram ao término do ensaio, valores de potencial bem próximos e bastante eletronegativos, portanto conferindo ao aço o mecanismo de proteção baseado nos princípios de proteção catódica. Com base nos resultados obtidos, pode-se afirmar que as tintas primárias em pó pigmentadas com zinco (KZ e WZ) não têm ainda o mesmo desempenho das tintas líquidas tradicionais (EP.Zn, MCU85 e N1661). Um dos fatores que, certamente, contribuiu para este comportamento é o menor teor de zinco metálico no revestimento das tintas em pó. Na Figura 3, mostram-se os resultados da monitoração do potencial versus tempo dos provetes revestidos com as tintas primárias pigmentadas com zinco,

com 5% de área de aço exposta. Como pode ser observado, na referida Figura não constam os resultados da tinta WZ, em função dos problemas com a mesma, mencionados anteriormente. Na Figura 4, mostra-se o aspecto da região ensaiada dos provetes com área de aço exposta. Vale ressaltar que o ensaio era encerrado tão logo se observasse corrosão vermelha (ferrugem) na área de aço exposta. O tempo variou de uma tinta para outra, em função do desempenho.

Como pode ser observado, a utilização de provetes com área de aço exposta foi bastante importante no estudo, pois permitiu diferenciar com menor tempo de ensaio, o comportamento das diferentes tintas primárias pigmentadas com zinco. Certamente, isto se deve ao facto de que com o aumento da área catódica, tem-se uma maior velocidade de corrosão do zinco e, desta forma, a película que tiver mais zinco livre para reagir tende a proteger o substrato de aço por mais tempo.

Em função dos resultados obtidos, observa-se que a tinta KZ possui desempenho muito inferior ao das tintas líquidas

tradicionais, especialmente a EP.Zn e MCU85, que possuem resinas orgânicas epóxi e poliisocianato, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído ao maior teor de zinco metálico na película seca das tintas líquidas tradicionais. Como é conhecido, do ponto de vista eletroquímico e para uma mesma classe de resina, quanto maior o teor de zinco metálico, melhor o desempenho da tinta. Isto fica bem evidenciado no caso das tintas EP.Zn e MCU85. Ambas possuem resinas orgânicas e aquela com maior teor de zinco, no caso, a MCU85, foi a que apresentou maior tempo de resistência.

Quanto ao facto da tinta etil silicato de zinco (N1661) apresentar, com 75% de zinco metálico na película seca, um desempenho superior ao das demais tintas, que possuíam teores mais elevados, isto já é bastante conhecido. Uma das explicações para justificá-lo é que se trata de uma tinta que contém uma resina híbrida e com características de umectação, das partículas de pigmento, inferiores em relação às resinas orgânicas, como por exemplo, a resina epóxi. Com isso, no caso da tinta N1661, tem-se uma maior área superficial de zinco ativa e, como consequência, melhores características de proteção, sob o ponto de vista galvânico. Outra explicação diz respeito à massa específica da resina etil silicato de zinco, após hidrólise com a humidade do ar. Como esta é maior do que a das resinas orgânicas tradicionais, para um mesmo teor de pigmento, a resina de etil silicato de zinco tende a deixar a película com uma concentração volumétrica de pigmento (CVP) mais elevada, portanto deixando uma maior área de zinco para reagir. É óbvio que isto pode acarretar a formação de uma película com menor coesão que no caso das tintas com resinas orgânicas. Cabe ao fabricante formular os produtos de tal forma que possam propiciar a proteção desejada, sem comprometer as propriedades físicas da película.

3.1.2. Curvas de polarização

A partir das curvas de polarização, podem ser obtidas informações sobre as reações catódicas e anódicas ocorrendo em um eletrodo. Uma varredura de potencial na direção positiva, em relação ao potencial de corrosão, leva o provete que está sendo ensaiado a se comportar como anodo. Neste aspecto, quanto maior a

densidade de corrente fornecida por uma tinta pigmentada com zinco, em um dado potencial, mais eficiente a mesma será na proteção do aço pelos princípios básicos da proteção catódica.

Utilizando-se o esquema básico mostrado na Figura 1, foram traçadas curvas de polarização anódica dos provetes revestidos com as tintas KZ, MCU85, EP.Zn e N1661. Utilizou-se a técnica potenciodinâmica com velocidade de varredura de 0,1 mV/s. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 3,5%. Foram traçadas curvas de polarização após 3 horas de contato com o eletrólito (referente à condição inicial) e após 30 dias. Os resultados obtidos estão mostrados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

Como se pode observar, inicialmente as tintas MCU85, EP.Zn e N1661 apresentaram densidades de corrente bem próximas, o que é normal neste estágio, em função do alto teor de zinco metálico na película. Já a tinta KZ apresentou densidades de corrente mais baixas, portanto com características de proteção galvânica inferiores a das demais. Após 30 dias de ensaio, observa-se uma diferenciação maior entre as tintas MCU85, EP.Zn e N1661. A última foi a que apresentou as maiores densidades de corrente, para um dado potencial, portanto, o melhor desempenho, o que já era esperado e confirmou os resultados obtidos pelas medidas de potencial de eletrodo ao longo do tempo. As mesmas considerações feitas, neste último ensaio, a respeito da tinta N1661 e do teor de zinco metálico nas tintas contendo resinas orgânicas (KZ, MCU85 e EP.Zn), também valem para justificar o desempenho das tintas pelas curvas de polarização. Portanto, a tinta N1661 foi a que apresentou o melhor resultado, seguida das tintas MCU85 e EP.Zn. A tinta KZ foi a que apresentou as menores densidades de corrente, indicando, assim, características de proteção galvânica inferiores às demais, decorrente, principalmente, do menor teor de zinco metálico na película seca.

3.1.3. Ensaio de exposição contínua em câmara de névoa salina

Este ensaio teve a duração total de 1440 horas, sendo que os provetes eram retirados do ensaio tão logo se observasse o aparecimento de corrosão vermelha

(ferrugem) na incisão. Neste sentido, cada uma das tintas apresentou um comportamento diferenciado, no que diz respeito ao tempo para o aparecimento de corrosão vermelha. Na Figura 7, mostra-se o aspecto dos provetes, na região da incisão, após o término do ensaio e na Tabela 5, o tempo para aparecimento de corrosão vermelha em cada um dos casos. Como se pode observar, a tinta primária em pó KZ foi a que apresentou o pior desempenho, pois após 192 h de exposição se constatou a presença de corrosão vermelha na incisão, que é um tempo muito curto para uma tinta primária pigmentada com zinco. A tinta de silicato de etila (N1661), como já era esperado, foi a que apresentou melhor desempenho, uma vez que após as 1440 horas de exposição, não se constatou corrosão

vermelha na incisão. Quanto às tintas MCU85 e EP.Zn, a primeira apresentou um desempenho ligeiramente superior à segunda, em função de seu maior teor de zinco metálico na película seca. Com certeza, se a tinta EP.Zn tivesse um teor de zinco metálico mais elevado, o tempo de resistência seria maior [6]. É importante observar que os resultados do ensaio de exposição em névoa salina estão coerentes com os dos ensaios eletroquímicos, apesar dos revestimentos terem sido submetidos a condições diferentes nos ensaios mencionados.

Para concluir a análise, o desempenho muito inferior da tinta KZ, em relação às demais, sugere que seu fabricante faça alterações na sua formulação, principalmente no sentido de aumentar o teor de zinco metálico na película,

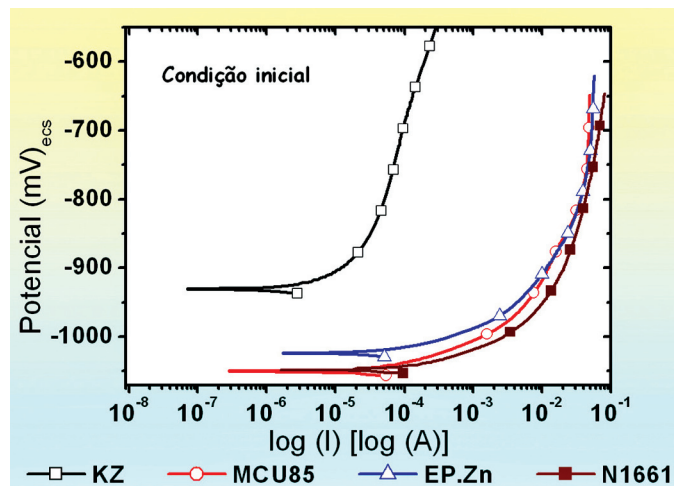


Fig. 5 - Curvas de polarização referente à condição inicial.

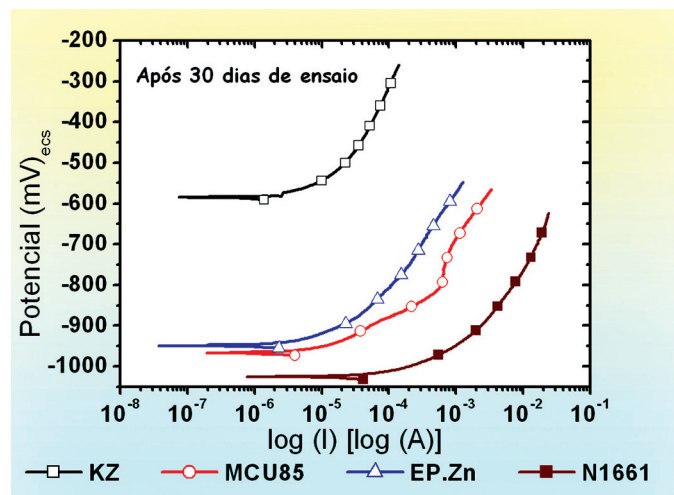


Fig. 6 - Curvas de polarização obtidas após 30 dias de ensaio.

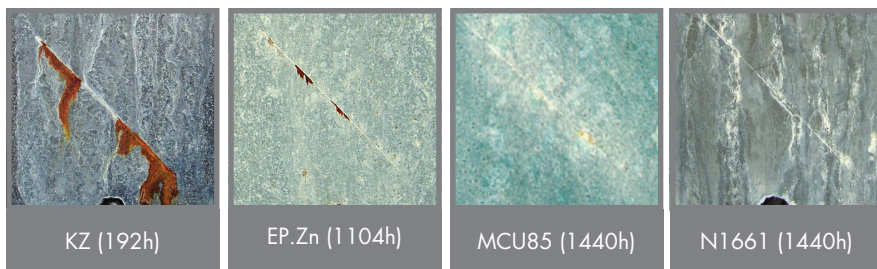
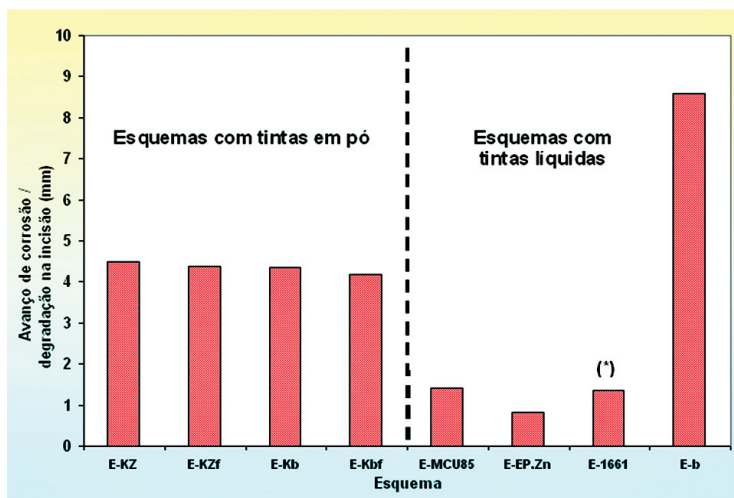


Fig. 7 - Aspecto dos provetes submetidos ao ensaio de névoa salina.

Tabela 5 - Tempo para aparecimento de corrosão vermelha na incisão no ensaio de exposição contínua em câmara de névoa salina.

Tinta	Tempo para aparecimento de corrosão vermelha na incisão (h)
KZ	192
EP.Zn	1104
MCU85	1440
N1661	Não foi observada corrosão vermelha na incisão após 1440 h



(*) O valor não se refere ao avanço de corrosão do aço sob o revestimento e sim a uma delaminação observada na interface da tinta primária de zinco com o restante do esquema de pintura.

Fig. 8 - Avanço de corrosão / degradação na incisão, após a conclusão do ensaio cíclico de corrosão.

embora se saiba que, diferentemente das tintas líquidas, isto não é uma tarefa fácil, principalmente em função da elevada massa específica do pó de zinco (aproximadamente $7,1 \text{ g.cm}^{-3}$) e do processo de aplicação por meio de pistola eletrostática.

3.2. Ensaios de corrosão realizados nos esquemas de pintura

Conforme mencionado em itens anteriores, os esquemas de pintura descritos nas

Tabelas 2 e 3 foram submetidos a dois ensaios de corrosão. O primeiro consistiu na realização de um ensaio cíclico, conforme descrito no item 2.5 e o segundo, na exposição dos provetes ao intemperismo natural, porém com a pulverização de solução de NaCl 1%, duas vezes por semana sobre os mesmos.

3.2.1. Ensaio cíclico de corrosão

Este ensaio teve a duração de 4350 horas, sendo que, por motivos

operacionais, o esquema E-MCU85 permaneceu exposto por um período de 4500 horas. Decorrido o tempo de ensaio, os provetes foram inspecionados e todos os esquemas de pintura apresentavam-se, na região fora da incisão, sem quaisquer alterações nos revestimentos, no que diz respeito à corrosão, empoamento e fissuração.

A única alteração foi a ocorrência de corrosão do aço (ferrugem) na incisão. Neste sentido, mediu-se o avanço de corrosão / degradação na incisão, em milímetros (mm), e os resultados obtidos estão mostrados no gráfico da Figura 8. Nas Figuras 9 e 10 mostra-se o aspecto dos provetes, na região da incisão, após o término do ensaio. Na Tabela 6, mostram-se os resultados de ensaio de aderência, referentes à condição inicial e após a conclusão do ensaio, o qual foi realizado em conformidade com a norma ASTM D4541-A4 [5], com a utilização do equipamento PATTI®.

Pelos resultados apresentados, observa-se que a única alteração nos revestimentos foi aquela que ocorreu na incisão, a qual, por sua vez, é um fator importante na avaliação de revestimentos que contêm tintas primárias pigmentadas com zinco. Neste sentido, observa-se, nas Figuras 8, 9 e 10 que o esquema E-KZ apresentou, na incisão, um desempenho muito inferior ao dos esquemas E-MCU85, E-EP.Zn e E-N1661, que foram utilizados como referência. Certamente, um dos fatores responsáveis por este desempenho inferior é o baixo teor de zinco na película seca da tinta primária pigmentada com zinco (KZ). Analisando-se somente os esquemas de pintura com tintas em pó (Figuras 8 e 9), observa-se que o ensaio cíclico em questão, provavelmente devido à sua elevada agressividade, não permitiu estabelecer uma diferença no desempenho dos mesmos, tanto em relação ao tipo de tinta primária quanto ao método de preparação de superfície (jateamento abrasivo ou fosfatação). No que diz respeito à aderência inicial dos esquemas de pintura (Tabela 6), todos os revestimentos com tintas em pó apresentaram valores de tensão de ruptura bastante elevados e, além disso, em nenhum destes se observaram falhas de natureza adesiva ao substrato ou entre demãos de tinta, independente do tipo de preparação de superfície.

Da mesma forma, os esquemas com tintas líquidas também apresentaram excelentes características de aderência. Em alguns casos (ex.: E-EP.Zn), o menor valor de tensão de ruptura deve-se às características inerentes às tintas de fundo.

O elevado valor de tensão de ruptura do esquema E-N1661 foi decorrente do facto da secagem e cura da tinta primária de silicato de etila ter se processado sob condições de alta umidade (24 h a 95% de HR).

Normalmente, quando a tinta rica em zinco à base de silicato de etila é curada sob condições de baixa humidade, os valores de tensão de ruptura do esquema de pintura são mais baixos e a falha que ocorre é de natureza coesiva da referida tinta.

Com relação aos resultados de aderência, após a conclusão do ensaio, todos os esquemas apresentaram valores de tensão de ruptura ainda elevados e, em nenhum dos casos, se observaram falhas de natureza adesiva ao substrato ou entre demãos. A redução da tensão de ruptura, no caso dos esquemas com tintas em pó, não foi devido a alterações nos revestimentos e sim à aderência do adesivo ao elemento de fixação (carretel) ou à tinta de acabamento, como pode ser observado, na **Tabela 6**, pela natureza da falha.

3.2.2. Exposição em atmosfera urbana, com pulverização de NaCl 1% sobre os provetes

Como descrito anteriormente, este ensaio foi realizado em atmosfera urbana, porém com o processo de corrosão sendo acelerado pela pulverização de solução de NaCl 1%, duas vezes por semana, sobre os provetes. O tempo total de exposição foi de 1 ano. Tal como no ensaio cíclico, a única alteração observada nos revestimentos ocorreu na região da incisão. Nas demais regiões, não se observaram quaisquer problemas, no que diz respeito à corrosão, empolamento e fissuração. Na **Figura 11** mostra-se o avanço de corrosão/degradação sob o revestimento, na região da incisão e nas **Figuras 12 e 13**, o aspecto dos provetes após a conclusão do ensaio. Na **Tabela 7**, mostram-se os resultados dos ensaios de aderência, referentes à condição inicial e após conclusão do ensaio, utilizando-



Fig. 9 - Aspecto dos provetes, na região da incisão, revestidos com os esquemas de tintas em pó, após o ensaio cíclico de corrosão.



Fig. 10 - Aspecto dos provetes, na região da incisão, revestidos com os esquemas de tintas líquidas, após o ensaio cíclico de corrosão.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de aderência de resistência à tração, referentes à condição inicial e após a conclusão do ensaio cíclico de corrosão.

Esquema	Condição Inicial		Após Ensaio	
	Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da falha	Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da falha
E-KZ	21,6	Coesiva Y	10,1	95% C/Y; 5% Y/Z
E-KZf	22,7	Adesiva C/Y	15,7	10% Y/Z; 90% C/Y
E-Kb	27,8	Coesiva superficial C	14,5	10% Y/Z; 90% C/Y
E-Kbf	28,6	Coesiva Y	17,1	C/Y
E-MCU85	17,5	Coesiva B	20,8	Coesiva B
E-EP.Zn	11,8	Coesiva B	11,9	Coesiva B
E-N1661	21,6	95% D; 5% B	21,3	D/Y
E-b	20,4	Coesiva superficial D	20,4	90% D; 10% D/Y

se o método descrito no item anterior. Como se pode observar, diferentemente do ensaio cíclico, o ensaio em questão, após 1 ano de exposição, mostrou-se mais seletivo na diferenciação do desempenho dos diversos esquemas de pintura. O esquema E-KZ, a exemplo do que ocorreu no ensaio cíclico, apresentou, na região da incisão, um desempenho inferior ao dos esquemas com tintas líquidas tradicionais, E-N1661, E-MCU85 e E-EP.Zn. O desempenho inferior do esquema E-KZ,

certamente, está relacionado ao menor teor de zinco metálico na tinta primária (KZ). Portanto, ressalta-se, mais uma vez, que o fabricante da referida tinta terá que, de alguma forma, aumentar o teor de zinco metálico na tinta, a fim de que os esquemas de pintura tenham melhor desempenho nas regiões de falhas dos revestimentos.

Outro aspecto que mostra a melhor seletividade do ensaio em questão é que os esquemas com tintas em pó contendo tintas

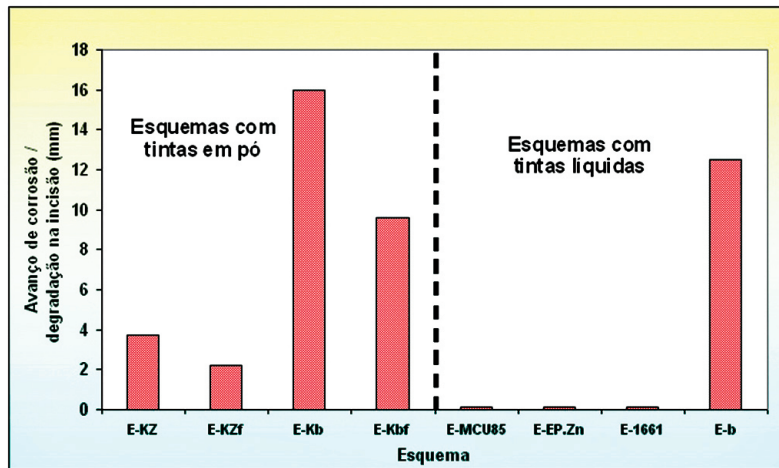


Fig. 11 - Avanço de corrosão/degradação na incisão, após a conclusão do ensaio de exposição em atmosfera urbana, com pulverização de NaCl 1%.

Tabela 7 - Resultados do ensaio de aderência, referentes à condição inicial e após o ensaio de exposição em atmosfera urbana, com pulverização de NaCl 1%.

Esquema	Condição Inicial		Após Ensaio	
	Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da falha	Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da falha
E-KZ	21,6	Coesiva Y	20,7	Adesiva C/Y
E-KZf	22,7	Adesiva C/Y	20,8	Adesiva C/Y
E-Kb	27,8	Coesiva superficial C	19,2	Adesiva C/Y
E-Kbf	28,6	Coesiva Y	21,0	Adesiva C/Y
E-MCU85	17,5	Coesiva B	20,4	Coesiva B
E-EP.Zn	11,8	Coesiva B	11,0	Coesiva B
E-N1661	21,6	95% D; 5% B	23,7	Coesiva C
E-b	20,4	Coesiva superficial D	23,5	Coesiva D

primárias pigmentadas com zinco (E-KZ e E-KZf) apresentaram, na região da incisão, desempenhos muito superiores aqueles com tintas em pó, cujo mecanismo de proteção é por barreira (E-Kb e E-Kbf), conforme pode ser observado nas Figuras 11 e 12. Este comportamento superior dos esquemas E-KZ e E-KZf se deve, sem dúvida alguma, à presença de zinco metálico na tinta primária. A influência do zinco na tinta primária também pode ser constatada nos esquemas com tintas líquidas (Figuras 11 e 13). Basta observar que o esquema E-b (proteção por barreira) apresentou um avanço de corrosão, sob o revestimento, bastante elevado enquanto que aqueles contendo tintas

primárias com zinco não apresentaram qualquer alteração neste sentido. Analisando-se somente os esquemas de pintura com tintas em pó, observa-se que, com base nos resultados apresentados nas Figuras 11 e 12, a preparação de superfície por meio de fosfatação proporcionou, na região da incisão, melhor desempenho aos esquemas de pintura E-KZf e E-Kbf do que o jateamento abrasivo. Nos esquemas de proteção por barreira este facto é bastante conhecido pois a camada de fosfatação reduz em muito a velocidade de corrosão do aço e na incisão proporciona melhor desempenho ao revestimento. No caso do esquema com tinta primária pigmentada

com zinco (E-KZ), em princípio, esperava-se que, em função do mecanismo de proteção do zinco, o jateamento abrasivo pudesse conferir melhor proteção na incisão. Obviamente que este facto merece ser investigado separadamente, para o caso do esquema de pintura em questão, ou seja, este resultado não pode ser generalizado para todos os tipos de tinta primária pigmentada com zinco. Um aspecto importante a destacar é que a presença do zinco na tinta primária KZ foi a responsável pelo desempenho do esquema E-KZf aplicado sobre a superfície fosfatada. Para comprovar esta afirmação, foi feita a medição de potencial de eletrodo, no local da incisão, de um provete fosfatado e revestido com tinta primária em pó pigmentada com zinco e tinta de acabamento poliéster. O valor obtido foi de -1015 mV, em relação ao eletrodo de calomelano saturado, mostrando, portanto, que o zinco tem influência no mecanismo de proteção, mesmo com a tinta sendo aplicada sobre uma superfície fosfatada. Independente do mecanismo de atuação, o desempenho superior do esquema E-KZf, em relação ao esquema de proteção por barreira E-Kbf, que é atualmente bastante utilizado pelas empresas, representa um avanço significativo no setor e, se utilizado, pode ajudar a melhorar o desempenho dos revestimentos com tintas em pó e, como consequência, a proteção anticorrosiva do substrato de aço-carbono.

Com relação ao ensaio de aderência, após a exposição, todos os esquemas apresentaram excelentes resultados (Tabela 7), com valores de tensão de ruptura bastante elevados, considerando-se as características físico-químicas inerentes a cada uma das tintas primárias, e em nenhum deles se observaram falhas de natureza adesiva ao substrato ou entre demãos de tintas.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e na discussão dos mesmos, pode-se concluir que:

- A tinta primária em pó pigmentada com zinco, KZ, no que diz respeito ao aspecto eletroquímico, apresentou

características de proteção inferiores às das tintas líquidas convencionais ricas em zinco (EP.Zn, MCU85 e N1661). Um dos fatores que, certamente, contribuiu para tal comportamento foi o menor teor de zinco metálico na película seca.

- Quanto à tinta primária em pó, WZ, apesar de possuir um teor de zinco metálico na película seca maior que a KZ, a mesma apresentou, sem o lixamento da superfície, potenciais de eletrodo como se fosse uma tinta de proteção por barreira. Após o lixamento da superfície é que se obtiveram potenciais dentro da faixa de proteção, inerente aos revestimentos de zinco. Logo, os processos de formulação, de fabricação e cura influenciam o desempenho destes tipos de tinta.

- No ensaio de exposição em câmara de névoa salina, também as tintas em pó pigmentadas com zinco apresentaram desempenho inferior ao das tintas líquidas tradicionais ricas em zinco (EP.Zn, MCU85 e N1661).

- Os fabricantes das tintas primárias em pó pigmentadas com zinco terão que fazer alterações nas formulações dos produtos, visando aumentar o teor de zinco metálico na película seca, de modo a melhorar o desempenho anticorrosivo do revestimento nas regiões de falhas dos mesmos. No caso da tinta WZ, o fabricante terá ainda que rever o processo de fabricação, a fim de que a película de tinta, após o processo de cura, apresente as características eletroquímicas inerentes às tintas ricas em zinco.

- Todos os esquemas de pintura com tintas em pó, pigmentadas com zinco, na região fora da incisão, mostraram, não obstante a sua relativamente menor espessura total de revestimento, excelentes características de proteção anticorrosiva e aderência ao substrato metálico. Entretanto, na região da incisão, o desempenho dos referidos esquemas foi inferior ao dos esquemas com tintas ricas em zinco tradicionais

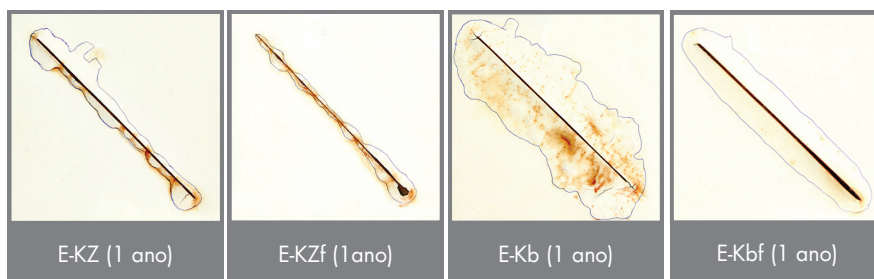


Fig. 12 - Aspecto dos provetes, na região da incisão, com esquemas de tintas em pó, após exposição em atmosfera urbana, com pulverização de NaCl 1%.

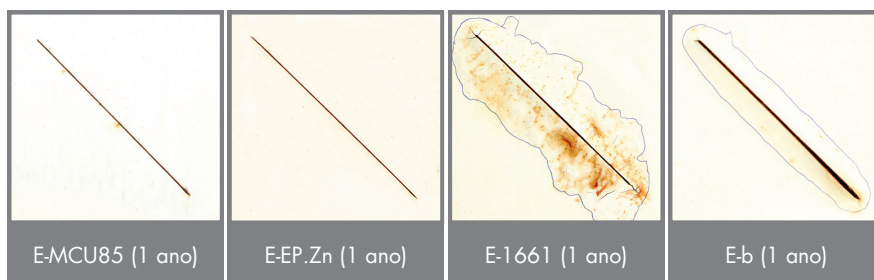


Fig. 13 - Aspecto dos provetes, na região da incisão, com esquemas de tintas líquidas, após exposição em atmosfera urbana, com pulverização de NaCl 1%.

(E-EP.Zn, E-MCU85 e E-1661), facto também certamente favorecido pela maior espessura total dos revestimentos obtidos com estes últimos.

- A preparação de superfície por meio de fosfatação propiciou melhor desempenho anticorrosivo aos esquemas de pintura com tintas em pó do que o método de jateamento abrasivo, até mesmo no caso dos esquemas com tintas primárias em pó pigmentadas com zinco.
- O ensaio de exposição ao intemperismo natural (atmosfera urbana), com pulverização de solução de NaCl 1% sobre os provetes, mostrou-se bastante eficaz e seletivo na avaliação do desempenho dos esquemas de pintura, pois permitiu estabelecer uma diferença no comportamento dos mesmos, o que não ocorreu no caso do ensaio cíclico.
- Principalmente em condições de elevada agressividade, os esquemas de pintura com tintas primárias ricas em zinco conferem ao substrato um grau de proteção anticorrosiva muito superior aos dos esquemas de proteção

por barreira, especialmente nas regiões de falhas dos revestimentos, facto este já bastante conhecido.

Referências

- [1] ISO 8501-1: 1988. (Preparation of steel substrates before application of paints and related products □ Visual assessment of surface cleanliness), ISO, Geneve, Switzerland (1988).
- [2] NBR 6639: 1985. (Pó de zinco – Determinação dos componentes), ABNT, São Paulo, Brasil (1985).
- [3] ASTM B 117: 1994. (Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus), ASTM International, West Conshohocken, USA (1994).
- [4] ASTM G 154: 2006. (Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials), ASTM International, West Conshohocken, USA (2006).
- [5] ASTM D 4541: 2002. (Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers), ASTM International, West Conshohocken, USA (2002).
- [6] F. L. FRAGATA, M. Z. SEBRÃO e E. T. SERRA, *Corros. Prot. Mater.*, 5, 12 (1987).