UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

JEAN VICENTE FERRARI

**Contaminação com sal de cloreto e cromatização da superfície do
aço zincado no processo não-contínuo de zincagem por imersão a
quente: influência no desempenho de tintas e determinação de
pré-tratamentos para pintura adequados**

São Paulo

2006

JEAN VICENTE FERRARI

**Contaminação com sal de cloreto e cromatização da superfície do
aço zincado no processo não-contínuo de zincagem por imersão a
quente: influência no desempenho de tintas e determinação de
pré-tratamentos para pintura adequados**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Engenharia de Materiais
Orientadora: Profa. Dra. Zehbour Panossian

São Paulo

2006

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

FICHA CATALOGRÁFICA

Ferrari, Jean Vicente

Contaminação com sal de cloreto e cromatização da superfície do aço zincado no processo não-contínuo de zincagem por imersão a quente: influência no desempenho de tintas e determinação de pré-tratamentos para pintura adequados / J.V. Ferrari. -- São Paulo, 2006. 188 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Sais solúveis 2.Cromatização 3.Pré-tratamentos para pintura 4.Desempenho de tintas 5.Aço-carbono zincado por imersão a quente I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Jean Vicente Ferrari

Contaminação com sal de cloreto e cromatização da superfície do aço zincado no processo não-contínuo de zincagem por imersão a quente: influência no desempenho de tintas e determinação de pré-tratamentos para pintura adequados

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Engenharia de Materiais

Aprovado em:

Banca Examinadora

Profa. Dra. Zehbour Panossian

Instituição: USP (POLI – Metalurgia e Materiais) Assinatura:_____

Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki

Instituição: USP (POLI – Engenharia Química) Assinatura:_____

Profa. Dra. Isolda Costa

Instituição: IPEN (CCTM) Assinatura:_____

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Zehbour Panossian pela orientação e dedicação.

Aos meus familiares.

À Vanessa Nagayassu, pelo apoio, paciência e pelas várias horas de estudo em conjunto.

À Joelice Manholetti do Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas do IPT, pela realização das análises de difração de raios X.

A todos do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT. Em especial, agradeço ao Vagner Carneiro, pela ajuda em todas as etapas experimentais do projeto e ao Neusvaldo Lira pelos esclarecimentos de várias dúvidas.

Ao pesquisador Fernando de Loureiro Fragata do CEPEL – Rio de Janeiro, detentor da idéia original deste estudo e pelas discussões dos resultados obtidos.

Ao Laboratório de Corrosão do CEPEL pela exposição de corpos-de-prova em sua estação de corrosão atmosférica.

À COSIPA, pela exposição de corpos-de-prova em sua estação de corrosão atmosférica.

À Tintas Sumaré pelo fornecimentos das tintas utilizadas no trabalho.

Finalizando, agradeço tanto ao indispensável apoio quanto à ajuda financeira da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), da Votorantim Metais e da Mangels Galvanização a Fogo.

RESUMO

FERRARI, J. V. **Contaminação com sal de cloreto e cromatização da superfície do aço zincado no processo não-contínuo de zincagem por imersão a quente: influência no desempenho de tintas e determinação de pré-tratamentos para pintura adequados.** 2006. 188 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia - Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

O processo industrial não-contínuo de zincagem por imersão a quente (ZIQ) pode ocasionar a contaminação superficial do aço-carbono zincado por imersão a quente (AZIQ) com resíduos de cloreto. Estes resíduos, se não forem efetivamente eliminados, podem influenciar negativamente no desempenho dos esquemas de pintura dos sistemas dúplex (zincagem mais pintura). Sabe-se que no processo de ZIQ, a cromatização é amplamente utilizada, entretanto, o efeito que este pós-tratamento exerce no desempenho dos esquemas de pintura ainda não é bem estabelecido. Neste contexto, este trabalho teve como objetivos: **I** - verificar o grau de contaminação no AZIQ com sal de cloreto devido ao próprio processo de ZIQ; **II** - verificar os efeitos da contaminação com sal de cloreto e da cromatização do processo ZIQ no desempenho de tintas aplicadas sobre o AZIQ; e **III** - determinar pré-tratamentos para pintura adequados para o bom desempenho das tintas aplicadas sobre o AZIQ. A metodologia adotada para alcançar o objetivo **I** envolveu a zincagem de chapas de aço-carbono em diferentes prestadores de serviço de ZIQ, em diferentes condições. Estas chapas zincadas foram analisadas por microanálise química qualitativa por espectrometria de dispersão de energia (EDS) em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e pela determinação dos teores de cloreto superficiais, por método de extração com água em ebulição. A partir dos resultados obtidos para se alcançar o objetivo **I**, foi possível definir as condições no processo de ZIQ que potencialmente causam maior contaminação da superfície do AZIQ com sal de cloreto. Assim, para se alcançar os objetivos **II** e **III**, chapas de aço-carbono foram zincadas naquelas condições de máxima contaminação com sal de cloreto e parte delas foi submetida ao pós-tratamento de cromatização. Em seguida, uma grande parte destas chapas zincadas (cromatizadas ou não) foi

submetida aos pré-tratamentos para pintura de desengraxe com solvente orgânico, de hidrojateamento a alta pressão, de jateamento abrasivo ligeiro e de ação mecânica com esponja abrasiva e água quente. Finalmente, as chapas zincadas, incluindo as não submetidas aos pré-tratamentos, foram pintadas com uma demão de tinta de aderência mais uma demão de tinta de acabamento. As chapas zincadas e pintadas foram submetidas a ensaios acelerados (imersão em água destilada e exposição em câmara de umidade saturada) e não-acelerados de corrosão (exposição em estação de corrosão atmosférica) e avaliadas por meio dos ensaios tradicionais de acompanhamento de desempenho (grau de empolamento e ensaios de aderência de tinta) e eletroquímicos (medida de potencial de circuito aberto, curva de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica – E.I.E.). Algumas chapas zincadas, antes da pintura, foram submetidas aos ensaios de caracterização física (exame microestrutural e morfológico em MEV e rugosidade superficial), química microanálise por EDS, difração de raios X e teor de cloreto superficial pelo método de extração com água em ebulição) e eletroquímica. Os resultados obtidos, neste estudo, permitiram verificar que a aplicação adicional de sal cloreto de amônio sólido durante o processo de ZIQ tende a aumentar o grau de contaminação superficial do AZIQ com cloreto e, as etapas de resfriamento e/ou de cromatização do processo também contribuem para esta contaminação. No geral, o desempenho do AZIQ cromatizado teve desempenho inferior em relação ao não-cromatizados. O hidrojateamento a alta pressão e a lavagem com água e ação mecânica foram os pré-tratamentos que proporcionaram os melhores desempenhos dos esquemas de pintura.

Palavras-chave: aço-carbono zincado por imersão a quente; processo não-contínuo de zincagem por imersão a quente; sais solúveis; cromatização; desempenho de tintas; pré-tratamentos para pintura.

ABSTRACT

FERRARI, J.V. **Chloride salt contamination and chromate quenching of galvanized steel on the batch galvanizing process: the influence on paint performance and the determination of suitable surface preparation for painting.** 2006. 188 f. Dissertation (Engineering Master - Materials) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

The batch galvanizing process (BGP) can lead to surface contamination of hot-dip galvanized steel (HDGS) with chloride residues. If these residues are not effectively eliminated, they can influence negatively on the performance of duplex systems (galvanizing plus painting). It is known that the chromate quenching is widely used in the BGP, however the effect of this post-treatment on the performance of duplex systems is not well established yet. In this sense, this work aimed: **I** – to verify the contamination degree of HDGS with chloride salt due to the BGP itself; **II** – to verify the effects of the chloride salt contamination and chromate quenching on the performance of paints applied on HDGS; and **III** – to determine the suitable surface preparation for painting in order for obtaining a good paint performance applied on HDGS. The adopted methodology to achieve goal **I** involved the galvanizing of steel plates in different service renderings with BGP, in different conditions. These HDGS plates were submitted to the qualitative energy dispersive microanalyses (EDS) in scanning electron microscopy (SEM) and to the determination of superficial chloride contents by the boiling water extraction method. From the obtained results, the conditions in the BGP that potentially lead to greater surface contamination of HDGS with chloride salt were determined. Thus, to achieve goals **II** and **III**, steel plates were galvanized under the maximum chloride salt contamination condition and part of them were submitted to chromate quenching. After that, a great part of these HDGS plates (chromated or non chromated quenching) was submitted to the surface preparations for painting through organic solvent cleaning, high pressure hydroblasting, sweep blasting and handled scrub cleaning with an abrasive sponge and hot distilled water. Finally, the HDGS plates, including those not submitted to the surface preparations for painting, were painted with one coat of primer plus one

coat of finishing paint. The HDGS painted plates were submitted to accelerated (distilled water immersion and humidity chamber exposure) and non accelerated (atmospheric exposure) corrosion tests and their performance were verified by means of traditional tests (degree of blistering and paint adhesion) and electrochemical measurements (open circuit potential, polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy – E.I.S.). Before painting, some HDGS plates were submitted to tests for physical (microstructural and morphological analyses in MEV and surface roughness), chemical (EDS, X-ray diffraction and superficial chloride contents by the boiling water extraction method) and electrochemical characterization. The obtained results allowed verifying that the additional application of solid ammonium chloride salt during the BGP tends to increase the degree of superficial chloride contamination of the HDGS and, the water and/or chromate quenching also contribute for this contamination. In general, the chromated HDGS presented worst performances. The high pressure hydroblasting and the handled scrub cleaning with an abrasive sponge and hot distilled water were the surface preparations for painting that provided the best performances of paint systems.

Keywords: hot-dip galvanized steel; batch galvanizing process; soluble salts; chromate quenching; paint performance; surface preparation for painting.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Representação esquemática de um revestimento de zinco contendo descontinuidades capazes de expor o aço-carbono. Nas descontinuidades, a corrosão do revestimento é acelerada e o substrato de aço-carbono é protegido catodicamente.	7
Figura 2.2 – Representação esquemática do aço-carbono pintado ou cobreado, contendo defeitos no revestimento.	8
Figura 2.3 – Representação esquemática do ciclo da corrosão do zinco em atmosferas externas, úmidas e isentas de contaminantes salinos ou gases poluentes.....	8
Figura 2.4 – Vida útil do aço-carbono em função da espessura do revestimento de zinco em diferentes atmosferas.	13
Figura 2.5 – Representação esquemática do processo ZIQ.	15
Figura 2.6 – Micrografia da seção transversal de um revestimento de zinco obtido por imersão a quente sobre o aço-carbono zincado. Aumento 200x. Ataque: Nital.....	17
Figura 2.7 – Peças já zincadas saindo do banho de zinco e operador lançando NH_4Cl sobre o banho e sobre as peças.	20
Figura 2.8 – Aspecto de uma estrutura de torre de microondas instalada na cidade de Cotia, confeccionada de AZIQ pintado. Nota-se forte destacamento da camada de tinta.	23
Figura 2.9 – Aspecto de uma estrutura de AZIQ pintado, instalada numa central de distribuição de energia elétrica da cidade de São Caetano. A tinta apresentou destacamento acentuado.....	23
Figura 2.10 – Aspecto de uma estrutura de torre de microondas confeccionadas com AZIQ pintado, instalada numa usina de geração de energia elétrica da cidade de São Paulo. Nota-se destacamento acentuado da camada de tinta.....	23
Figura 2.11 – Aspecto das paredes de um radiador de transformador de energia elétrica, confeccionadas com AZIQ pintado, instaladas numa estação transformadora de energia elétrica na Baixada Santista (nos arredores da cidade de Cubatão). Nota-se destacamento da camada de tinta.	23
Figura 2.12 – Aspecto geral dos guarda-corpos confeccionados com AZIQ pintados instalados numa estação de tratamento de águas em fase de construção.	24
Figura 2.13 – Estação apresentada na Figura 2.12 que ainda não tinha entrado em operação e todos os guarda-corpos apresentando destacamento acentuado da camada de tinta.....	24
Figura 2.14 – Aspecto de uma tubulação de incêndio de AZIQ pintado, instalada na estação de distribuição de energia elétrica no centro da cidade de São Paulo. Nota-se forte destacamento da camada de tinta.	24
Figura 2.15 – Representação esquemática da superfície do zinco com um filme fino de óxidos hidratados. Superfície não-submetida a intempéries.....	27
Figura 2.16 – Estrutura da resina epoxídica (componente A).....	28
Figura 2.17 – Representação esquemática da formação do empolamento osmótico.	36

Figura 2.18 – Relação entre a absorção de água pela película de tinta em eletrólitos com diferentes concentrações de sal.....	37
Figura 3.1 – Representação esquemática do aspecto das chapas de aço-carbono utilizadas.....	51
Figura 3.2 – Chapas sendo revestidas em dois prestadores de serviço de zincagem.....	53
Figura 3.3 – Aspecto das chapas de AZIQ obtidas nos prestadores de serviço A, B, C, D e E (condição CF).....	54
Figura 3.4 – Aspecto das chapas zincadas na condição de máxima contaminação superficial com cloretos, definida na Etapa 1 (Etapa Piloto). (a): CR (cromatizado) e (b): NCR (não-cromatizado).....	55
Figura 3.5 – Execução do hidrojateamento a alta pressão.....	57
Figura 3.6 – Esponja utilizada no pré-tratamento de ação mecânica. O lado verde corresponde à face abrasiva da esponja.....	59
Figura 3.7 – Aspecto das chapas após a execução dos pré-tratamentos para pintura.....	60
Figura 3.8 – Aspecto das chapas pintadas com a tinta de aderência (a) e de acabamento (b).....	62
Figura 3.9 – Câmara de umidade saturada.....	63
Figura 3.10 – Ensaio de imersão em água destilada.....	63
Figura 3.11 – Estações de ensaio de corrosão atmosférica.....	65
Figura 3.12 – Esquematização da máscara utilizada para as medidas de espessura.....	69
Figura 3.13 – Remoção da fita adesiva no ensaio de verificação da aderência com corte em X.....	71
Figura 3.14 – Exemplificação de uma aderência X_1Y_3	71
Figura 3.15 – Padrões comparativos para ensaios de aderência com corte em X.....	72
Figura 3.16 – Dispositivo circular colado em um corpo-de-prova pintado (a) e acoplamento (b) num equipamento para execução do ensaio de aderência de tinta por tração.....	73
Figura 3.17 – Falha adesiva (a) e coesiva (b) de corpos-de-prova que foram submetidos ao ensaio de aderência por tração. Em (a), a falha adesiva ocorreu entre o substrato e a tinta de aderência. Já em (b), a falha ocorreu devido ao rompimento da própria camada de tinta de aderência.....	73
Figura 3.18 – Exemplos do aspecto visual de graus de empolamento segundo ASTM D 714 (ASTM, 1987).....	75
Figura 3.19 – Cilindro de vidro acoplado aos corpos-de-prova pintados para execução dos ensaios eletroquímicos. Os corpos-de-prova de cor vermelha são aqueles pintados somente com a tinta de aderência e os brancos, são aqueles pintados com a tinta de aderência e de acabamento.....	77
Figura 3.20 – Diagrama de Bode – “Open Lead Curve” do sistema de medida utilizado para execução dos ensaios de E.I.E. (Obs.: $\Omega\text{-cm}^2$ indica Ω para cada cm^2).....	78
Figura 3.21 – Exemplo de curva de potencial de circuito aberto em função do tempo (em água destilada), para um eletrodo de trabalho NCR – M do Grupo II após 15 dias de imersão em água destilada.....	81

Figura 4.1 – Aspecto visual de corpos-de-prova de amostras zincadas, obtidas nas condições SF e CF, nos prestadores de serviço A e B. As regiões marcadas foram as submetidas à análise superficial por EDS em MEV.....	83
Figura 4.2 – Seção transversal do revestimento de zinco de AZIQ obtido com o substrato utilizado neste trabalho (a) e de um substrato do tipo não-reativo ao banho de zinco (b). Ataque: Nital 2%.	89
Figura 4.3 – Imagem do corpo-de-prova da amostra CR – B que foi submetido à análise por EDS.....	95
Figura 4.4 – Imagem do corpo-de-prova da amostra NCR – B que foi submetido à análise por EDS.....	95
Figura 4.5 – Imagem do corpo-de-prova da amostra CR – D que foi submetido à análise por EDS.....	95
Figura 4.6 – Imagem do corpo-de-prova da amostra NCR – D que foi submetido à análise por EDS.....	95
Figura 4.7 – Imagem do corpo-de-prova da amostra CR – H que foi submetido à análise por EDS.	95
Figura 4.8 – Imagem do corpo-de-prova da amostra NCR – H que foi submetido à análise por EDS.....	95
Figura 4.9 – Imagem do corpo-de-prova da amostra CR – J que foi submetido à análise por EDS.....	96
Figura 4.10 – Imagem do corpo-de-prova da amostra NCR – J que foi submetido à análise por EDS.....	96
Figura 4.11 – Imagem do corpo-de-prova da amostra CR – M que foi submetido à análise por EDS.....	96
Figura 4.12 – Imagem do corpo-de-prova da amostra NCR – M que foi submetido à análise por EDS.....	96
Figura 4.13 – Imagens superficiais de elétrons secundários de um corpo-de-prova CR – J mostrando a incrustação de resíduos de esferas de vidro usado no jateamento abrasivo ligeiro.....	97
Figura 4.14 – Imagem obtida por meio de elétrons retroespalhados num corpo-de-prova extraído de uma amostra CR – J e microanálise sob a forma de imagens de raios X (mapeamento por EDS) para mapear a presença dos elementos Si, O e Zn.	98
Figura 4.15 – Diagrama de estabilidade [Cl ⁻]-pH da simonkolleita	105
Figura 4.16 – Resultado da determinação do teor de cloreto em sete corpos-de-prova de AZIQ representativos das chapas obtidas na Etapa 2, na condição CF e CR, no prestador de serviço C. Método de extração com água em ebulição.....	107
Figura 4.17 – Resultado da determinação do teor de cloreto em sete corpos-de-prova de AZIQ representativos das chapas obtidas na Etapa 2, na condição CF e NCR, no prestador de serviço C. Método de extração com água em ebulição.	107

Figura 4.18 – Apresentação gráfica dos resultados da análise de determinação do teor de cloreto realizada em corpos-de-prova de AZIQ com e sem pré-tratamentos para pintura.....	110
Figura 4.19 – Evolução da formação de bolhas de corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura submetidos à exposição em câmara de umidade saturada.	116
Figura 4.20 – Evolução da formação de bolhas de corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura que foram submetidos à imersão em água destilada.....	128
Figura 4.21 – Diagramas de Bode (módulo total de impedância) de corpos-de-prova representativos de todas as amostras do grupo I em solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L.	138
Figura 4.22 – Diagramas de Bode (ângulo de fase) de corpos-de-prova representativos de todas as amostras do grupo I em solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L.	139
Figura 4.23 – Curvas de polarização anódicas obtidas com corpos-de-prova representativos de todas as amostra do grupo I em solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L.....	140
Figura 4.24 – Mesmas curvas de polarização da Figura 4.23, evidenciando as regiões de baixas sobreensões.	140
Figura 4.25 – Curvas de potencial de circuito aberto (em água destilada) <i>versus</i> tempo para as amostras do grupo II.	142
Figura 4.26 – Diagramas de Bode (módulo total de impedância e ângulo de fase) para as amostras CR – B e NCR – B (grupo II) após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L, antes e após diferentes períodos de imersão em água destilada.....	143
Figura 4.27 – Diagramas de Bode (módulo total de impedância e ângulo de fase) para as amostras CR – D e NCR – D (grupo II) após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L, antes e após diferentes períodos de imersão em água destilada.	144
Figura 4.28 – Diagramas de Bode (módulo total de impedância e ângulo de fase) para as amostras CR – H e NCR – H (grupo II) após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L, antes e após diferentes períodos de imersão em água destilada.	145
Figura 4.29 – Diagramas de Bode (módulo total de impedância e ângulo de fase) para as amostras CR – J e NCR – J (grupo II) após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L, antes e após diferentes períodos de imersão em água destilada.	146
Figura 4.30 – Diagramas de Bode (módulo total de impedância e ângulo de fase) para as amostras CR – M e NCR – M (grupo II) após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L, antes e após diferentes períodos de imersão em água destilada.	147
Figura B.1 – Tendência geral da evolução de bolhas de seis sistemas de pintura submetidos a um ensaio não-acelerado de corrosão.....	176
Figura B.2 – Representação esquemática de um circuito equivalente de um sistema metal/tinta.	179
Figura B.3 – Sistema para medida de impedância eletroquímica, mostrando uma célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho (chapa pintada), eletrodo de referência e contra-eletrodo.	182
Figura B.4 – Representação esquemática do sistema apresentado na Figura B.3.	182

Figura B.5 – “Open Lead Curve” para verificações das limitações da instrumentação para medida de E.I.E.	183
Figura B.6 – Diagrama de Nyquist para cinco estágios de degradação de sistemas metal/tinta	186
Figura B.7 – Diagramas de Bode (módulo de impedância total) para cinco estágios de degradação de sistemas metal/tinta.....	187
Figura B.8 – Diagramas de Bode (ângulo de fase) para cinco estágios de degradação de sistemas metal/tinta.....	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Intervalo da taxa de corrosão do zinco em diferentes atmosferas.	12
Tabela 2.2 – Propriedade de barreira de algumas resinas e tintas.	38
Tabela 3.1 – Exames, ensaios e análises realizados nas etapas de 1 a 5.....	49
Tabela 3.3 – Relação dos pré-tratamentos de pintura.....	56
Tabela 3.4 – Taxa de corrosão do zinco e do aço-carbono expostos a estação de corrosão atmosférica da COSIPA e do CEPEL e suas respectivas corrosividades, segundo a norma ISO 9223.	65
Tabela 3.5 – Conversão do grau de empolamento da norma ASTM D 714 (ASTM, 1987) para um valor numérico.	76
Tabela 3.6 – Continuação da Tabela 3.5.	76
Tabela 3.7 – Ensaios eletroquímicos executados nos diferentes tipos de eletrodos de trabalho.	79
Tabela 4.1 – Resultado das análises por EDS executadas nas regiões assinaladas na Figura 4.1.	83
Tabela 4.2 – Teor de cloreto nos corpos-de-prova de AZIQ obtidos nos prestadores de serviço A, B, C, D e E. Método de extração com água em ebulição.....	86
Tabela 4.3 – Rugosidade superficial medida em corpos-de-prova de AZIQ antes e após os pré-tratamentos de hidrojateamento e de jateamento.	91
Tabela 4.4 – Resultado da análise semiquantitativa por EDS de corpos-de-prova de AZIQ que foram submetidos ou não aos pré-tratamentos para pintura.	94
Tabela 4.5 – Compostos químicos detectados pela análise por DRX realizados nos corpos-de-prova de AZIQ submetidos ou não aos pré-tratamentos de pintura e que foram submetidos à análise semiquantitativa por EDS (Tabela 4.4).....	100
Tabela 4.6 – Difractogramas obtidos da análise por DRX realizada nos corpos-de-prova submetidos ou não aos pré-tratamentos para pintura e que foram submetidos à análise semiquantitativa por EDS (Tabela 4.5).	102
Tabela 4.7 – Resultado da análise de determinação do teor de cloreto realizada em corpos-de-prova de AZIQ com e sem pré-tratamentos para pintura. Método de extração com água em ebulição.	109
Tabela 4.8 – Resultado do ensaio de aderência por corte em X e por tração realizados em corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura, antes e após 1344 h de exposição à câmara de umidade saturada.	114
Tabela 4.9 – Grau de empolamento – ASTM D 714 (ASTM,1987) – obtido antes e durante a exposição de corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura em câmara de umidade saturada. Os valores apresentados são referentes a faixa dos resultados obtidos de nove corpos-de-prova representativos de cada um dos esquemas de pintura.	115

Tabela 4.10 – Valores numéricos médios obtidos do grau de empolamento de corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura antes e durante o ensaio acelerado de corrosão em câmara de umidade.....	115
Tabela 4.11 – Aspecto das bolhas de todos os esquemas de pintura (rompidas e não-rompidas) ao final do ensaio de exposição em câmara de umidade saturada.....	119
Tabela 4.12 – Aspecto das películas removidas com estilete de todos os esquemas de pintura ao final do ensaio de exposição em câmara de umidade saturada.	121
Tabela 4.13 – Resultado do ensaio de aderência por corte em X e por tração realizados em corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura, antes e após 1344 h de imersão em água destilada.....	126
Tabela 4.14 – Grau de empolamento – ASTM D 714 (ASTM,1987) – obtido antes e durante a imersão de corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura em água destilada. Os valores apresentados são referentes a faixa dos resultados obtidos de nove corpos-de-prova representativos de cada um dos esquemas de pintura.....	127
Tabela 4.15 – Valores numéricos médios obtidos do grau de empolamento antes e durante a imersão de corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura em água destilada.	127
Tabela 4.16 – Aspecto das bolhas de todos os esquemas de pintura (rompidas e não-rompidas) ao final do ensaio de imersão em água destilada.	129
Tabela 4.17 – Aspecto das películas removidas com estilete de todos os esquemas de pintura ao final do ensaio de imersão em água destilada.....	131
Tabela 4.18 – Potencial de circuito aberto após estabilização de corpos-de-prova representativos das amostras do grupo I após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L.....	137
Tabela 4.19 – Aspecto dos substratos dos corpos-de-prova representativos de todas as amostras do Grupo I, após a retirada da camada de tinta ao final do ensaio de E.I.E.....	148
Tabela B.1 – Exemplificação da degradação de um sistema metal/tinta por meio da mudança dos valores de elementos de circuito equivalente	185

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARF	Analizador de frequência em resposta para medidas de E.I.E.
AZIQ	Aço-carbono zincado por imersão a quente
BGP	<i>Batch galvanizing process</i>
CF	Condição no processo de zincagem por imersão a quente, em processo não-contínuo, no qual o substrato revestido recebe sal de fluxo (NH ₄ Cl) lançado durante a saída deste do banho de zinco fundido
cps	Contagem por segundo - <i>counts</i>
CR	Corpos-de-prova de AZIQ cromatizados
CR – B	AZIQ CR que não recebeu pré-tratamento para pintura (branco)
CR - D	AZIQ CR que recebeu pré-tratamento para pintura por desengraxe com solvente orgânico
CR – H	AZIQ CR que recebeu pré-tratamento para pintura por hidrojateamento a alta pressão
CR – J	AZIQ CR que recebeu pré-tratamento para pintura por jateamento abrasivo ligeiro
CR- M	AZIQ CR que recebeu pré-tratamento para pintura por ação mecânica com esponja abrasiva e água quente
DRX	Técnica de difração de raios X
E.I.E.	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ECS	Eletrodo de referência de calomelano saturado com KCl
EDS	Microanálise química qualitativa por espectrometria de dispersão de energia
HDGS	<i>Hot-dip galvanized steel</i>
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
NCR	Corpos-de-prova de AZIQ não-cromatizados
NCR – B	AZIQ NCR que não recebeu pré-tratamento para pintura (branco)
NCR – D	AZIQ NCR que recebeu pré-tratamento para pintura por desengraxe com solvente orgânico
NCR – H	AZIQ NCR que recebeu pré-tratamento para pintura por hidrojateamento a alta pressão
NCR – J	AZIQ NCR que recebeu pré-tratamento para pintura por jateamento abrasivo ligeiro
NCR – M	AZIQ NCR que recebeu pré-tratamento para pintura por ação mecânica com esponja abrasiva e água quente
NV	Contaminação não- visível (<i>nonvisible contamination</i>)
SF	Condição no processo de zincagem por imersão a quente, em processo não-contínuo, no qual o substrato revestido não recebe sal de fluxo (NH ₄ Cl) lançado durante a saída deste do banho de zinco fundido
SKP	<i>Scanning Kelvin Probe</i>
UV-Vis	Espectrometria na região do ultravioleta visível
ZIQ	Zincagem por imersão a quente, em processo não-contínuo

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área de uma placa de um capacitor
C_{dc}	Capacitância da dupla camada elétrica
C_t	Capacitância da tinta
d	distância entre placas paralelas de um capacitor
R_a	Média aritmética de cinco medidas da rugosidade num caminho de 2,5 cm
R_e	Resistência de eletrólito
R_t	Resistência da tinta
R_{tc}	Resistência de transferência de carga
V_{ECS}	Potencial em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado com KCl
$ Z $	Módulo total de impedância calculado a partir dos resultados de espectroscopia de impedância de um sistema eletroquímico medido
Z'	Impedância real de um sistema eletroquímico
Z''	Impedância imaginária de um sistema eletroquímico
θ	Ângulo de fase calculado a partir dos resultados de espectroscopia de impedância de um sistema eletroquímico medido
2θ	Varredura angular utilizada na análise de DRX
ϵ_0	permissividade elétrica do vácuo
ϵ_r	permissividade elétrica relativa (à do vácuo)

SUMÁRIO

PRIMEIRO CAPÍTULO	1
1. INTRODUÇÃO	1
SEGUNDO CAPÍTULO	5
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Proteção do aço-carbono contra a corrosão	5
2.1.1. Mecanismo de proteção do aço-carbono contra corrosão pelo revestimento de zinco	6
2.2. Corrosão atmosférica do zinco	8
2.2.1. Taxa de corrosão do zinco em diferentes atmosferas	11
2.3. Revestimento de zinco – métodos de obtenção e características	14
2.3.1. Obtenção do revestimento de zinco por imersão a quente, em processo não-contínuo	15
2.3.2. Morfologia do revestimento de zinco obtido por imersão a quente em processo não-contínuo	16
2.3.3. Cromatização do aço-carbono zincado por imersão a quente (AZIQ)	18
2.3.4. Contaminação superficial do AZIQ com cloreto devido ao processo de zincagem por imersão a quente	19
2.4. Pintura do AZIQ	21
2.4.1. Falhas em serviço de tintas aplicadas sobre o AZIQ	22
2.4.2. Mecanismo de aderência das tintas sobre o zinco	26
2.4.2.1. Adesão química	28
2.4.2.2. Adesão polar	29
2.4.2.3. Adesão mecânica	29
2.4.2.4. Coesão e adesão das tintas	29
2.4.3. Pintura de superfícies de AZIQ contaminadas com sais solúveis: efeito na degradação das tintas	30
2.4.4. Pré-tratamentos de superfícies do AZIQ para pintura	43
2.5. Métodos utilizados para a determinação de contaminantes salinos em superfícies metálicas	46
2.6. Ensaios de caracterização e de verificação de desempenho no estudo dos sistemas metal / tinta	46
TERCEIRO CAPÍTULO	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1. Substrato – composição química e preparação das chapas de aço-carbono para receberem o revestimento de zinco	50
3.2. Etapa 1 – Etapa Piloto: zincagem de chapas para a identificação da condição que maximiza a contaminação da superfície do AZIQ no processo de ZIQ	51
3.3. Etapa 2 - Zincagem das chapas de aço-carbono na condição de máxima contaminação superficial com cloretos determinada na Etapa 1 (Etapa Piloto)	54

3.4. Etapa 3 - Pré-tratamentos para pintura das chapas zincadas na Etapa 2	55
3.4.1. Desengraxe com solvente orgânico	55
3.4.2. Hidrojateamento a alta pressão	56
3.4.3. Jateamento abrasivo ligeiro (<i>sweep blasting</i>).....	57
3.4.4. Ação mecânica com esponja abrasiva e água quente.....	58
3.4.5. Aspecto das chapas após execução dos pré-tratamentos de pintura	59
3.5. Etapa 4 - Aplicação das tintas sobre as chapas preparadas na Etapa 3	59
3.6. Etapa 5 – Ensaios de desempenho.....	62
3.6.1. Exposição à umidade saturada	62
3.6.2. Imersão em água destilada.....	63
3.6.3. Ensaio não-acelerado de corrosão	64
3.7. Exames, ensaios e análises de caracterização e de acompanhamento dos ensaios de desempenho.....	65
3.7.1. MEV e EDS: análises morfológicas, microestruturais e químicas (qualitativas e semiquantitativas).....	66
3.7.2. Difração de raios X (DRX).....	66
3.7.3. Determinação do teor de cloretos: método de extração em água ebulição.....	67
3.7.4. Ensaios de caracterização do revestimento de zinco obtido na Etapa 2 e em revestimentos de zinco submetidos a alguns pré-tratamentos de pintura (Etapa 3)	68
3.7.5. Ensaios de caracterização e de acompanhamento dos ensaios de desempenho dos diferentes esquemas de pintura.....	70
3.7.5.1. Ensaios de aderência da película de tinta.....	70
3.7.5.2. Exame visual para quantificação das bolhas – grau de empolamento.....	74
3.8. Ensaios eletroquímicos.....	76
QUARTO CAPÍTULO	82
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
4.1. Etapa 1 (Etapa Piloto)	82
4.1.1. Análises preliminares superficiais por EDS das chapas obtidas na condição SF (Sem fluxo) e CF (Com fluxo) nos prestadores de serviço A e B, com o objetivo de identificar contaminação com cloreto.....	82
4.1.2. Teor de cloreto de corpos-de-prova de amostras obtidas na Etapa Piloto (Etapa 1) pelo método da extração com água em ebulição	85
4.2. Caracterização do revestimento de zinco do AZIQ obtido na Etapa 2, na condição de máxima contaminação com cloreto determinada pela Etapa Piloto	87
4.2.1. Exame microestrutural do revestimento de zinco.....	87
4.2.2. Aderência e uniformidade do revestimento de zinco.....	89
4.2.3. Espessura do revestimento de zinco	90

4.3. Caracterização química e física da superfície de corpos-de-prova de AZIQ submetidos aos diferentes pré-tratamentos para pintura da Etapa 3, incluindo o branco (sem pré-tratamento para pintura).....	90
4.3.1. Rugosidade de corpos-de-prova antes e após os pré-tratamentos de hidrojateamento e de jateamento abrasivo	90
4.3.2. Análise semiquantitativa por EDS em MEV de corpos-de-prova de AZIQ antes e após os pré-tratamentos.....	92
4.3.3. Análise por DRX de corpos-de-prova de AZIQ antes e após os pré-tratamentos.....	99
4.3.4. Teor de cloreto superficial das chapas de AZIQ obtidas na Etapa 2, na condição de máxima contaminação determinada pela Etapa Piloto	106
4.3.5. Teor de cloreto superficial dos corpos-de-prova de AZIQ antes e após os pré-tratamentos de pintura.....	109
4.3.6. Ensaio de desempenho no AZIQ pré-tratado e pintado.....	111
4.3.6.1. Ensaio em câmara de umidade saturada	112
4.3.6.2. Ensaio de imersão em água destilada	124
4.3.6.3. Ensaio não-acelerado de corrosão	135
4.3.7. Ensaio eletroquímico	136
4.3.7.1. Grupo I - Resultados.....	136
4.3.7.2. Grupo II - Resultados	141
QUINTO CAPÍTULO	152
5. DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS	152
5.1. Contaminação do AZIQ com cloreto devido ao processo de ZIQ.....	152
5.2. Efeito da contaminação com sal de cloreto no desempenho dos esquemas de pintura	153
5.3. Efeito da cromatização no desempenho dos esquemas de pintura	154
5.4. Desempenho dos pré-tratamentos dos esquemas de pintura	155
5.4.1. Sem pré-tratamento (amostras brancas).....	155
5.4.2. Desengraxe com solvente orgânico	155
5.4.3. Hidrojateamento a alta pressão	156
5.4.4. Jateamento abrasivo ligeiro.....	156
5.4.5. Ação mecânica com esponja abrasiva e água quente.....	157
5.5. Ensaio realizados.....	157
SEXTO CAPÍTULO	159
6. CONCLUSÕES	159
SÉTIMO CAPÍTULO	160
7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	160
REFERÊNCIAS	161
APÊNDICE A – Métodos utilizados para a determinação de contaminantes salinos em superfícies metálicas.....	170

APÊNDICE B – Métodos de caracterização e de verificação de desempenho nos estudos dos	
sistemas metal / tinta.....	172
B.1. Ensaios de caracterização da tinta líquida.....	172
B.2. Ensaios de caracterização da película de tinta seca	172
B.2.1. Verificação da aderência da tinta ao substrato.....	172
B.2.2. Espessura da camada de tinta	173
B.3. Ensaios de caracterização do revestimento metálico	173
B.3.1. Verificação da aderência do revestimento de zinco pelo método do martelo basculante.....	173
B.3.2. Verificação da uniformidade do revestimento de zinco	174
B.3.3. Espessura do revestimento de zinco	174
B.4. Ensaios de desempenho	174
B.4.1. Exposição à umidade saturada.....	174
B.4.2. Imersão em água destilada	175
B.4.3. Ensaios de campo não-acelerados de corrosão	175
B.4.4. Avaliações visuais	175
B.4.5. Ensaios eletroquímicos	177
B.4.5.1. Medida do potencial de circuito aberto em função do tempo	177
B.4.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (E.I.E.).....	178

PRIMEIRO CAPÍTULO

1. INTRODUÇÃO

O aço-carbono e o ferro fundido são uns dos materiais estruturais mais utilizados na engenharia devido às suas excelentes propriedades mecânicas. No entanto, raramente podem ser utilizados sem um sistema de proteção contra a corrosão. Neste sentido, a utilização do aço-carbono zincado por imersão a quente (AZIQ) como componente de estruturas instaladas em campo, como pontes, torres de transmissão de energia elétrica, entre outras, é bastante consagrada em virtude do seu excelente desempenho contra a corrosão, resultante do longo período de proteção catódica e por barreira conferida pelo revestimento de zinco ao aço-carbono que, no geral, é mais espesso que o revestimento de zinco aplicado por outros métodos, como por exemplo, a eletrodeposição.

Entretanto, em algumas atmosferas, o desempenho contra a corrosão do AZIQ não é satisfatório devido à presença de alguns compostos em altas concentrações – principalmente os íons cloreto (Cl^-) e alguns gases poluentes como o dióxido de enxofre (SO_2) – muito agressivos ao revestimento de zinco, que reduzem significativamente o tempo de vida útil do AZIQ. Assim, em condições de exposição de estruturas em atmosferas industriais e costeiras, para uma proteção mais eficaz do aço-carbono, além da aplicação do revestimento de zinco, é necessária a aplicação de revestimentos orgânicos, como as tintas. Este sistema de proteção do aço-carbono (zincagem mais pintura), mais conhecido como sistema dúplex, possui um efeito sinérgico de proteção e é bastante utilizado nas atmosferas de exposição citadas, uma vez que a obtenção de espessuras muito elevadas de zinco para a proteção do aço-carbono, requeridas para longos tempos de exposição, pode ser impraticável.

O efeito sinérgico de proteção ao aço-carbono dos sistemas dúplex só é verificado quando a pintura é realizada adequadamente sobre a superfície do zinco. Caso contrário, falhas prematuras da camada de tinta podem ocorrer. Estas falhas podem ser atribuídas a vários fatores, entre eles, à superfície muito lisa do revestimento de zinco, à natureza das tintas utilizadas, à presença de produtos de corrosão não-aderentes ou de contaminantes salinos solúveis. Assim, os pré-tratamentos para pintura e a natureza das tintas, especialmente a da tinta de

aderência, devem ser adequadamente selecionados para se ter um bom desempenho do AZIQ pintado.

O processo industrial não-contínuo de zincagem por imersão a quente (ZIQ) pode ocasionar a contaminação superficial do AZIQ com resíduos de cloreto. Estes resíduos, se não forem efetivamente eliminados, também influenciam negativamente no desempenho das tintas dos sistemas dúplex, assim como os outros fatores prejudiciais anteriormente citados. As causas de muitas falhas prematuras de tintas sobre o AZIQ têm sido atribuídas à presença destes resíduos na interface zinco / tinta, mesmo após a superfície do zinco ter sido submetida a algum pré-tratamento para pintura.

Um outro fator a considerar nesse processo, com relação ao desempenho das tintas sobre o AZIQ, é a cromatização. É prática comum a realização deste pós-tratamento no AZIQ na própria linha de produção, com o objetivo de retardar a corrosão do zinco durante o armazenamento ou o transporte. Na literatura, a influência da cromatização do AZIQ no desempenho das tintas tem sido pouco estudada e as citações existentes apresentam controvérsias com relação a um efeito nocivo ou benéfico. Neste mesmo sentido, tanto os prestadores de serviço de ZIQ e de pintura quanto os consumidores diretos não possuem um senso comum, devido às diferentes experiências vivenciadas na pintura do AZIQ cromatizado. Assim, muitas das informações obtidas, até o momento, são baseadas em experiências cotidianas.

Uma ampla pesquisa bibliográfica realizada mostrou que são praticamente inexistentes estudos sistemáticos focando a contaminação das superfícies do AZIQ com sais solúveis provenientes do processo de zincagem e a influência destes contaminantes no desempenho de tintas sobre elas aplicadas. Os poucos estudos que foram localizados tratam da influência da contaminação da superfície do AZIQ expostas a atmosferas naturais ou da contaminação artificial realizada em laboratório.

Face ao exposto, este estudo teve como objetivo:

- verificar o grau de contaminação no AZIQ com sal de cloreto devido ao próprio processo de ZIQ;
- verificar os efeitos da contaminação com sal de cloreto e da cromatização do processo ZIQ no desempenho de tintas aplicadas sobre o AZIQ; e

- determinar pré-tratamentos para pintura adequados para o bom desempenho das tintas aplicadas sobre o AZIQ.

Para a condução deste trabalho, inicialmente, uma **Etapla Piloto** foi realizada. Esta etapa consistiu na identificação da condição, no processo de ZIQ, que maximizava a contaminação superficial do zinco com sais de cloreto. Posteriormente, um grande lote de chapas foi revestido na condição de máxima contaminação, sendo que metade foi cromatizado e a outra metade não.

Em seguida, uma grande parte das chapas zincadas (cromatizadas ou não), na condição de máxima contaminação com cloreto, foram submetidas a diferentes pré-tratamentos para pintura. Finalmente, as chapas não-submetidas a nenhum pré-tratamento para pintura (condição esta denominada, neste estudo, de “branco”) e todas as chapas pré-tratadas foram pintadas com uma demão de tinta de aderência epoxídica isocianato bicomponente e uma demão de tinta de acabamento epoxídica bicomponente, curada com poliamida.

Estes esquemas de pintura¹ foram avaliados e comparados entre si, quanto ao desempenho contra a corrosão, por meio de ensaios acelerados e não-acelerados de corrosão e de ensaios eletroquímicos. Além disto, tanto o revestimento de zinco quanto a superfície das chapas zincadas, pré-tratadas ou não, foram adequadamente caracterizados.

Incluindo este, a dissertação é apresentada em cinco capítulos, sendo que:

- no **segundo**, é apresentada uma revisão da literatura no qual são focados: a necessidade da proteção do aço-carbono por meio dos sistemas dúplex (revestimento de zinco mais pintura), o processo de ZIQ (incluindo a cromatização e a contaminação do AZIQ com sais de cloreto), a pintura do AZIQ e os motivos de falhas de desempenhos de tintas, com enfoque na degradação das mesmas devido à presença de contaminantes salinos solúveis na interface metal / tinta. Neste último caso, é apresentado um levantamento de trabalhos já realizados. Complementando o segundo capítulo, dois apêndices são apresentados (A e B), nos quais as generalidades dos ensaios de caracterização e

¹ Entende-se por “**esquema de pintura**” o estado da superfície (pré-tratamento, neste estudo sem e com os diferentes pré-tratamentos para pintura propostos) + tinta de aderência + tinta de acabamento.

de avaliação do desempenho contra a corrosão dos sistemas metal / tinta e os métodos utilizados para a determinação de contaminantes salinos em superfícies metálicas são abordados;

- no **terceiro**, são apresentados os materiais e os métodos utilizados no trabalho;
- no **quarto**, são apresentados os resultados e as discussões parciais;
- no **quinto**, são apresentadas as discussões gerais;
- no **sexto**, são apresentadas as conclusões e;
- no **sétimo**, são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros.

SEGUNDO CAPÍTULO

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Proteção do aço-carbono contra a corrosão

O aço-carbono e o ferro fundido são uns dos materiais estruturais mais utilizados na engenharia devido às suas excelentes propriedades mecânicas. Entretanto, estes materiais raramente podem ser utilizados sem um sistema de proteção contra a corrosão, pois, na maioria dos meios naturais, sofrem corrosão acentuada.

Antes de citar as formas de proteção, convém apresentar uma definição da corrosão de materiais metálicos: a corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio com liberação de energia. Esquemáticamente, esta definição pode ser representada da seguinte maneira (PANOSSIAN, v.1, 1993, p.4):

A adoção de uma ou mais formas de proteção do aço-carbono deve levar em conta aspectos técnicos e econômicos. Entre os aspectos técnicos, o meio de exposição é um parâmetro de grande importância. Quanto a este parâmetro, o uso de inibidores de corrosão ou o controle de agentes agressivos (SO_2 , H^+ , Cl^-) são impraticáveis nos casos em que se deseja proteger um determinado metal contra a corrosão atmosférica e o mesmo vale para a utilização da proteção catódica, restando nestes casos somente a modificação do metal ou a interposição de barreiras como uma alternativa para proteção contra a corrosão.

Em alguns casos, a modificação do metal é perfeitamente aplicável, citando como exemplo, a utilização do alumínio e suas ligas em componentes como esquadrias, portas e janelas ao invés do aço-carbono. No entanto, para estruturas de grande porte, nas quais a resistência mecânica é um requisito importante, o alumínio e suas ligas nem sempre podem ser utilizados, sendo os aços inoxidáveis ou os aços

aclimáveis, potenciais materiais alternativos. A utilização dos aços inoxidáveis nem sempre é economicamente viável, enquanto que a utilização dos aços aclimáveis esbarra na questão de condições de exposição, visto que estes só apresentam desempenho satisfatório em atmosferas moderadamente contaminadas com compostos de enxofre e em condições de molhamento e secagem, além da sua limitação de utilização em atmosferas com alta concentração de cloretos como, por exemplo, as marinhas severas.

Em resumo, são muitos os casos em que os metais ferrosos (aço-carbono ou ferro fundido) continuam sendo os materiais mais adequados para utilização em estruturas expostas a atmosferas em geral, restando tão somente a interposição de uma barreira entre este metal e o meio como uma forma de proteção contra a corrosão. Para esta finalidade, tanto os revestimentos orgânicos, como os inorgânicos ou uma combinação dos dois são utilizados. A escolha de um sistema de proteção contra a corrosão para os metais ferrosos dependerá de uma série de fatores, citando como um dos principais, o grau de corrosividade do meio.

Entre os revestimentos inorgânicos, o zinco metálico é o mais utilizado para proteger o aço-carbono contra a corrosão, principalmente, pelo fato de poder ser aplicado em metais de tamanhos e de formas geométricas os mais variados possíveis, pois pode ser aplicado facilmente por eletrodeposição, imersão a quente, aspersão térmica, além de outros processos menos comuns.

2.1.1. Mecanismo de proteção do aço-carbono contra corrosão pelo revestimento de zinco

Em campo, o bom desempenho do revestimento de zinco para a proteção do aço-carbono contra a corrosão está associado a dois fatores, a saber:

- em determinados meios de exposição (não muito agressivos ao zinco) uma película protetora, com produtos de corrosão densos e aderentes, pode formar-se de modo contínuo em sua superfície. Isto explica o fato do zinco possuir taxas de corrosão consideravelmente menores do que a do aço-carbono;
- em locais nos quais o revestimento apresenta descontinuidades devido à danificação mecânica ou a um processo corrosivo, o aço-carbono exposto é protegido catodicamente, pois sabe-se que o zinco, na maioria dos meios

naturais, é menos nobre que o aço-carbono, conforme pode ser observado na ilustração da Figura 2.1. Nas regiões muito próxima às descontinuidades, a corrosão do revestimento de zinco é maior devido à ação galvânica, entretanto, como os próprios produtos de corrosão do zinco podem depositar-se sobre o aço-carbono exposto, com o tempo este efeito galvânico pode ser reduzido, mas não eliminado, pois os produtos de corrosão não são totalmente isolantes ao meio. Nestas condições, o tempo de vida útil e os mecanismos de corrosão da superfície do aço-carbono zincado são comparáveis ao do zinco puro num determinado meio e a proteção do aço-carbono passa então a depender basicamente da velocidade de corrosão do zinco (WOLYNEC, 1976).

Figura 2.1 – Representação esquemática de um revestimento de zinco contendo descontinuidades capazes de expor o aço-carbono. Nas descontinuidades, a corrosão do revestimento é acelerada e o substrato de aço-carbono é protegido catodicamente.

Em resumo, o revestimento de zinco protege o aço-carbono por dois mecanismos: por barreira associada à proteção catódica quando o substrato é exposto, diferentemente dos revestimentos que atuam somente por barreira, como muitas tintas e os revestimentos mais nobres que o aço-carbono, como o cobre, por exemplo.

A Figura 2.2. ilustra o que pode ocorrer ao aço-carbono, quando este é cobreado ou pintado, apresentado danificações no revestimento. Nesta figura, é possível observar que no caso do metal pintado, os produtos de corrosão tendem a destacar a camada de tinta, ocasionando uma significativa delaminação, pois os produtos de corrosão do aço-carbono são volumosos e não selam estes defeitos. No caso do aço-carbono cobreado, a corrosão do aço-carbono também é acelerada para a proteção do revestimento de cobre, que é mais nobre.

Figura 2.2 – Representação esquemática do aço-carbono pintado ou cobreado, contendo defeitos no revestimento.

2.2. Corrosão atmosférica do zinco

Barton K, Barton Karel e Duncan (1976 apud MERINO, 1994) citam que, quando o aço-carbono zincado é exposto à atmosfera, três estágios são seguidos:

- um estágio inicial, durante o qual se inicia a formação de uma camada aderente de produtos de corrosão, que desempenha uma função protetora ao revestimento de zinco;
- um segundo estágio, com período muito maior, durante o qual os produtos de corrosão podem interagir com o ambiente afetando a velocidade de corrosão do zinco;
- estágio final, no qual o aço é exposto progressivamente à ação da atmosfera.

O tempo de cada estágio dependerá de uma série de parâmetros relacionados à atmosfera de exposição como: condições climáticas, presença de contaminantes devido à atividade urbana ou industrial (gases poluentes) ou presença de contaminantes salinos devido à proximidade de regiões costeiras.

O ciclo da corrosão do zinco em atmosferas externas, úmidas e isentas de contaminantes salinos ou de gases poluentes, como o dióxido de enxofre (SO_2), por exemplo, está apresentado de modo simplificado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Representação esquemática do ciclo da corrosão do zinco em atmosferas externas, úmidas e isentas de contaminantes salinos ou gases poluentes.

Nestes casos, inicialmente o zinco metálico (Zn) sofre oxidação devido à redução do oxigênio (O₂) dissolvido na camada de água presente na superfície do metal (fenômeno eletroquímico), a saber:

A reação (2.2) é o processo catódico que ocorre em condições nas quais o pH da água, presente na superfície metálica, é neutro ou alcalino (em uma atmosfera limpa, é muito provável que esta água seja quase neutra). Pode-se observar que este processo eletroquímico tende a alcalinizar o meio. Esta última afirmação é válida mesmo que a água na superfície metálica fosse suficientemente ácida de modo a ser possível a ocorrência da reação de redução do cátion hidrogênio (H⁺).

Posteriormente, uma reação de natureza química entre os íons de zinco formados (Zn²⁺) e os íons hidroxila (OH⁻) ocorre para formar o hidróxido de zinco: Zn(OH)₂. É importante mencionar que, neste ciclo, a reação de formação do óxido de zinco (ZnO), que na realidade é a primeira reação, não é levada em consideração pelo fato do revestimento de zinco estar sendo exposto a intempéries. Neste caso, a camada de ZnO formada logo é substituída pela espessa camada de Zn(OH)₂.

Finalizando o ciclo, o Zn(OH)₂ é convertido pela ação do dióxido de carbono (CO₂) em carbonato de zinco - ZnCO₃ - ou em outros compostos derivados, como os carbonatos básico de zinco: ZnOH(CO₃)_{0,5}; Zn(OH)_{1,2}(CO₃)_{1,4}; Zn(OH)_{1,5}(CO₃)_{0,25}. Todos estes compostos são insolúveis e formam uma camada que protege efetivamente o zinco, reduzindo de forma significativa sua velocidade de corrosão. Além disto, esta camada protetora de carbonatos é densa e rugosa, favorecendo deste modo, a aderência de tintas. Entretanto, somente as estruturas de aço-carbono zincadas expostas às condições atmosféricas anteriormente descritas formam efetivamente esta camada e, mesmo assim, necessitam de mais de um ano de exposição em atmosferas limpas para ficarem completamente cobertas com os carbonatos insolúveis (LANGILL, 1999).

Panossian (1993, v.2, p. 427) comenta que alguns fatores impedem a formação da camada protetora de carbonatos sobre o zinco. Se na superfície deste metal existirem grandes gotas de água, como as que ocorrem em condições

abrigadas, sem ventilação, e sujeitas a variações periódicas de temperatura, o processo de corrosão ocorre sem formação de uma camada protetora. Nestas gotas, o suprimento de oxigênio é maior junto às extremidades sendo menor no seu centro. Este fato determina uma separação física macroscópica entre as regiões anódicas (centro da gota) e catódicas (extremidades). Nestas condições, os produtos de corrosão formam-se de maneira não-uniforme sobre o metal, não constituindo uma barreira protetora.

Outra condição que leva à formação de camadas de produtos de corrosão com características não-protetoras é a exposição do zinco em atmosferas com contaminações excessivas de SO_2 ou de cloreto de sódio (NaCl).

Se a contaminação da atmosfera for muito elevada com SO_2 , a camada de água presente sobre a superfície metálica tornar-se-á ácida. Nestas condições, o produto de corrosão final do zinco será o sulfato de zinco – ZnSO_4 – que é solúvel em água, não formando, portanto, uma barreira efetiva. Mesmo que sobre a estrutura de aço-carbono zincado já existam produtos de corrosão insolúveis de carbonatos de zinco, o caráter ácido da água, presente em atmosferas com alto teor de SO_2 , tende a dissolver esta película protetora.

Se a contaminação da atmosfera com NaCl for excessiva, como em regiões muito próximas ao mar, na superfície do zinco, a camada de água conterá uma quantidade significativa deste sal solúvel. Além disto, a deposição excessiva deste sal sobre a superfície metálica determinará um molhamento praticamente contínuo sobre este. Isto porque o NaCl , mesmo em condições de elevada pureza, torna-se higroscópico quando a umidade relativa do ar atinge valores de cerca de 75% (KUCERA, MATTSON, 1987). O NaCl presente em atmosferas marinhas pode absorver mais água em umidades relativas menores devido à presença de outros sais de cloreto solúveis, também encontrados na água do mar, mas em menores quantidades, como os sais de cloreto de magnésio ou de cálcio, que segundo os últimos autores citados, tornam-se higroscópicos em umidades relativas menores (cerca de 30%). Esta condição também determinará a formação de uma camada de produtos de corrosão de caráter não-protetor como o cloreto de zinco, que é muito solúvel e bastante higroscópico (absorve água da atmosfera em umidade relativa de 10%). Além disto, mesmo que uma estrutura de aço-carbono zincado possua uma

camada protetora de carbonatos insolúveis, a presença dos íons cloreto (Cl⁻) em excesso na atmosfera é prejudicial devido ao fato do cloreto reagir com a camada de carbonato, formando compostos solúveis, além de aumentarem significativamente a condutividade do eletrólito na superfície.

2.2.1. Taxa de corrosão do zinco em diferentes atmosferas

A taxa de corrosão do revestimento de zinco depende principalmente do meio de exposição. Felizmente, devido ao fato do zinco ter sido um dos revestimentos mais estudados, são vastos, na literatura, os dados das taxas de corrosão obtidos em ensaios de corrosão atmosférica. A Tabela 2.1, por exemplo, apresenta intervalos de taxas de corrosão obtidas em países temperados e em países latino-americanos (ALMEIDA M., MORCILLO, 1998; ALMEIDA N., PANOSSIAN, 1999; ASTM, 1998; KAJIMOTO, ALMEIDA N., SIQUEIRA, 1991; MORCILLO, CHICO, FUENTE, 2002; PANOSSIAN, v.2, 1993, p.438-439). Nesta tabela, o número entre parênteses representa o número de estações de corrosão atmosférica nas quais os dados do intervalo apresentado foram obtidos. Para um mesmo tipo de atmosfera em diferentes países (temperados ou latino-americanos), variações bruscas das faixas de valores podem estar relacionadas às mudanças das características atmosféricas, como por exemplo, concentração de poluentes e umidade. Ainda, nesta tabela, no caso dos dados obtidos da norma ASTM, o número de países não é citado porque na norma não é citado.

Por essa tabela, é possível observar que a taxa de corrosão do zinco varia muito, mesmo em ambientes similares. Isto porque, esta taxa não depende apenas do tipo e do nível de contaminação, mas também das condições climáticas. Assim em duas atmosferas urbanas com o mesmo nível de contaminação em compostos de enxofre, o zinco poderá apresentar taxas de corrosão muito diferentes se as condições climáticas forem diferentes. Para poder prever a vida útil de um revestimento de zinco dever-se-ia, portanto, determinar a taxa de corrosão no ambiente em questão. Como isto, muitas vezes, não é possível, a Tabela 2.1 pode ser utilizada como ponto de partida. O valor a ser adotado deverá levar em consideração o tipo de atmosfera específica e deve ser escolhido com muito critério. Após escolha do valor da espessura e obtida a taxa de corrosão do zinco, a vida útil do revestimento pode ser

estimada. Assim, por exemplo, se um revestimento de 50 μm de zinco é exposto a uma atmosfera, onde a taxa de corrosão do zinco é de 2 $\mu\text{m}/\text{ano}$, a durabilidade estimada da estrutura revestida será da ordem de 25 anos.

Tabela 2.1 – Intervalo da taxa de corrosão do zinco em diferentes atmosferas.

Atmosfera	Países temperados	Países latino-americanos	ASTM, 1998
	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)		
Rural	0,15 a 6,6 (32)	0,1 a 3,3 (20)	0,3
Rural-urbana (suburbana)	-	-	1,3
Urbana	1,1 a 9,65 (16)	0,2 a 2,2 (5)	1,5
Industrial	0,4 a 18,5 (40)	1,8 a 2,0 (3)	5,6
Marinha e costeira	0,5 a 73,9 (42)	0,3 a 7,1 (12)	1,5
Marinho-industrial	1,8 a 33,5 (12)	0,5 a 8,6 (12)	-
Especial (próximo a um vulcão)	-	1,6 (1)	-
Especial (costeira com ventos fortíssimos)	-	26,5 (1)	-
Interna (<i>indoor</i>)	-	-	$\ll 0,5$

FONTES: ALMEIDA M., MORCILLO, 1998; ALMEIDA N., PANOSSIAN, 1999; ASTM, 1998; KAJIMOTO, ALMEIDA N., SIQUEIRA, 1991; MORCILLO, CHICO, FUENTE, 2002; PANOSSIAN, v.2, 1993, p.438-439.

Da Tabela 2.1, verifica-se, portanto, que quando o ambiente é muito agressivo e a vida útil da estrutura de aço-carbono zincado desejada é longa, torna-se necessário o uso de revestimentos de zinco muito espessos. A Figura 2.4 ilustra esta afirmação, apresentado um gráfico correlacionando o tempo de vida útil de uma estrutura de aço-carbono zincada com a sua espessura, em diferentes atmosferas. Nesta, o tempo de serviço em anos, é o tempo necessário para que cerca de 5% da superfície zincada seja coberta por produtos de corrosão ferrosos.

Na Figura 2.4, é possível verificar que o aço-carbono revestido com cerca de 100 μm de zinco terá um tempo de serviço de 60 anos numa atmosfera rural, enquanto que numa atmosfera industrial severa, terá um tempo de serviço inferior a 17 anos.

Figura 2.4 – Vida útil do aço-carbono em função da espessura do revestimento de zinco em diferentes atmosferas.

FONTE: MARDER, 1997

Assim, em locais cuja atmosfera é muito agressiva ao revestimento de zinco, como as industriais ou as costeiras, para a proteção do aço-carbono, além do revestimento de zinco é necessária a aplicação de revestimentos orgânicos, como por exemplo, as tintas, para uma efetiva proteção (MERINO et al., 1995). Estes sistemas de proteção são comumente conhecidos como *dúplex* (aço-carbono zincado e pintado) e são utilizados porque a obtenção de espessuras muito elevadas do revestimento de zinco para a proteção do aço-carbono, requeridas para longos tempos de exposição, pode ser impraticável.

2.3. Revestimento de zinco – métodos de obtenção e características

A escolha do método de aplicação do revestimento de zinco é feita levando-se em consideração, entre outros fatores, a espessura do revestimento desejada, geometria, tamanho da peça e aspecto decorativo. Por exemplo, em termos de espessura de revestimento de zinco:

- a eletrodeposição é adequada para espessuras de até 40 μm e, geralmente, é utilizada para revestir peças no qual o aspecto decorativo é importante;
- a imersão a quente, em processo não-contínuo, é adequada para espessuras acima de 35 μm (ASTM, 1997) e em processo contínuo para espessuras na faixa de 4,2 μm a 54,6 μm (ASTM, 1999a);
- a aspersão térmica é adequada para espessura entre 50 μm a 200 μm (ISO, 1991).

Todos esses valores de espessura não são rígidos, podendo ser obtidos, por cada processo de aplicação espessuras menores ou maiores.

A imersão a quente é o processo mais utilizado para aplicar revestimentos de zinco em tubulações e em estruturas destinadas a exposições atmosféricas, nas quais o aspecto decorativo não é um requisito importante, como por exemplo, em torres de transmissão elétrica, tubos de aço corrugado, componentes de estruturas de pontes, postes e outros (TONINI, 1983). Além disto, a imersão a quente, em processo contínuo, é amplamente utilizada para a produção de chapas de aço-carbono zincadas, processo este que, aliás, possui uma grande competição de mercado com as chapas revestidas por eletrodeposição. Devido ao fato deste estudo estar focado na pintura do aço-carbono zincado por imersão a quente por processo não-contínuo, somente este processo de obtenção do revestimento será descrito (item 2.3.1).

2.3.1. Obtenção do revestimento de zinco por imersão a quente, em processo não-contínuo

A Figura 2.5 apresenta uma seqüência típica de operação para obtenção de revestimento de zinco em processo não-contínuo de imersão a quente (ZIQ).

Figura 2.5 – Representação esquemática do processo ZIQ.

A seguir, serão apresentadas seqüencialmente as particularidades de cada etapa do processo esquematizado na Figura 2.5:

- **desengraxe:** para eliminação total de óleos e/ou graxas na superfície do aço-carbono, as peças são imersas em soluções fortemente alcalinas e preferencialmente aquecidas de 60°C a 80°C para uma maior emulsificação de impurezas. Geralmente, o valor do pH destas soluções varia entre 12 e 14 (DOMINGUES, 1990);
- **lavagem:** para eliminação de resíduos e sais alcalinos do desengraxe;
- **decapagem:** operação muito importante para a remoção de óxidos de ferro residuais da superfície do aço-carbono. Geralmente, utiliza-se o ácido clorídrico de 10% (v/v) a 15% (v/v) com adição de inibidores na solução. A temperatura da solução de decapagem, geralmente, é a ambiente, mas em alguns casos pode ser maior;
- **lavagem:** para a eliminação dos resíduos ácidos da decapagem;
- **fluxagem:** etapa na qual as peças, já desgorduradas e decapadas, são imersas numa solução aquosa de sal duplo de cloreto de zinco e amônio ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$) cuja concentração varia entre 200 g/L e 350 g/L e cuja temperatura varia entre 70°C e 80°C (DOMINGUES, 1990). O tempo de imersão da peça nesta solução pode variar de um minuto a até vinte minutos. Logo em seguida, as peças são

secas em fornos ou estufas. O banho de fluxagem possui a finalidade de eliminar os óxidos formados na superfície do metal, formando uma camada de sal duplo cristalizado durante a secagem sobre as superfícies das peças, impedindo desta forma a reoxidação da superfície do aço-carbono antes da entrada das peças no banho de zinco fundido. Este filme salino tem ainda a propriedade de, ao fundir-se durante a imersão no banho de zinco, facilitar o “molhamento do zinco” sobre a peça de aço-carbono por meio de um efeito mordente. Esta etapa é comumente denominada como método seco de fluxagem, dispensando desta forma o emprego de uma manta de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ fundido sobre o banho de zinco, o qual é comumente denominado como método úmido de fluxagem, que raramente é adotado no Brasil;

- **banho de zinco fundido (zincagem):** é a zincagem propriamente dita. A temperatura do banho de zinco varia entre 450°C e 480°C e o tempo de imersão no banho varia de um a dois minutos. Durante a imersão ocorre a difusão do zinco no aço-carbono ocorrendo uma reação metalúrgica com formação de intermetálicos;
- **cromatização:** geralmente é a etapa final do processo. Descrições mais detalhadas desta etapa são dadas no item 2.3.3.

2.3.2. Morfologia do revestimento de zinco obtido por imersão a quente em processo não-contínuo

O revestimento de zinco obtido por imersão a quente em processo não-contínuo é composto por camadas intermetálicas, seguida de uma camada de zinco puro. A composição das camadas intermetálicas varia através da espessura, tornando-se progressivamente mais rica em zinco com o aumento da distância em relação à interface metal/revestimento. A porção mais externa, de zinco praticamente puro, é proveniente do arraste do banho. Além disto, a extensão da camada de liga varia de acordo com a composição e a microestrutura do aço-carbono, com a composição do banho e as condições de operação. Para o aço baixo carbono revestido em banho de zinco fundido, sem nenhum elemento de adição, e para as condições de operação normalmente utilizadas, obtém-se um revestimento

constituído por três camadas intermediárias de liga de zinco e ferro e uma camada externa de zinco puro, quais sejam:

- uma fina camada, junto ao aço-carbono, na qual predomina o composto $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ - a fase *gama*, γ (75% de Zn e 25% de Fe);
- uma camada mais espessa na qual predomina o composto FeZn_7 - a fase *delta*, δ (90% de Zn e 10% de Fe). Esta camada é composta por uma região colunar (paliçada) e uma região mais compacta;
- uma camada na qual predomina o composto FeZn_{13} - a fase *zeta*, ξ (94% de Zn e 6% de Fe);
- uma camada mais externa constituída de zinco puro, a fase *eta*, η (100% de Zn).

A Figura 2.6 apresenta as diferentes fases de um revestimento de zinco obtido por imersão a quente.

Figura 2.6 – Micrografia da seção transversal de um revestimento de zinco obtido por imersão a quente sobre o aço-carbono zincado. Aumento 200x. Ataque: Nital.

As três primeiras camadas são formadas devido à reação entre o zinco fundido e o aço. Esta reação ocorre predominantemente durante a imersão do aço no banho, porém pode continuar após a retirada do aço se a velocidade de resfriamento for baixa. A última camada, a fase *eta*, é formada pela solidificação do zinco fundido aderido à peça por arraste.

Para uma mesma espessura de camada e um mesmo ambiente de exposição, os revestimentos de zinco - obtidos por qualquer um dos processos de aplicação - apresentam desempenhos contra a corrosão comparativos.

2.3.3. Cromatização do aço-carbono zincado por imersão a quente (AZIQ)

Em geral, as peças de AZIQ em processo não-contínuo são cromatizadas na própria linha de produção dos prestadores de serviço, com o objetivo principal de retardar a corrosão do revestimento de zinco nas condições de armazenamento e de transporte.

Este revestimento de conversão é obtido imergindo-se as peças zincadas imediatamente após o banho de zinco fundido, num tanque contendo uma solução cromatizante cujo principal constituinte é o cromo hexavalente (Cr^{6+}), podendo estar na forma de ácido crômico, cromato ou dicromato de potássio ou sódio. Além do Cr^{6+} , é possível que esta solução contenha, em menor quantidade, o cromo trivalente (Cr^{3+}), devido à sua adição proposital ou devido à sua formação pela redução do Cr^{6+} . É comum encontrar formulações de soluções cromatizantes com pequenas adições de ácidos inorgânicos, como o ácido sulfúrico e o ácido nítrico e de ativadores, como os íons fluoreto.

A camada de cromatização formada contém uma mistura complexa de composto de Cr^{6+} e Cr^{3+} sendo que os compostos de Cr^{3+} são insolúveis e fornecem um efeito de proteção por barreira ao zinco e os composto de Cr^{6+} são solúveis e atuam como inibidores anódicos em locais nos quais o revestimento de zinco eventualmente é exposto. A ação anódica do Cr^{6+} depende da presença de água na camada de cromatização. No momento de sua formação, a camada de cromatização apresenta consistência gelatinosa, que se torna mais rígida após sua secagem. Proposições de mecanismos de formação desta camada podem ser encontradas na literatura (BIESTEK, WEBER, 1976; GABRIELLI et al., 2003; PANOSSIAN, v. 2, 1993, p. 580).

Os teores de Cr^{6+} ou Cr^{3+} interferem na coloração da camada formada e dependem da composição do banho e dos parâmetros do processo tais como pH, temperatura, tempo de cromatização, entre outros. Diferentemente das camadas de cromatização obtidas em processos de eletrodeposição do zinco, que apresentam diversas colorações como a amarela iridescente e a azul, as obtidas sobre o AZIQ em processo não-contínuo, em geral, são incolores ou mais claras. Este fato pode estar relacionado aos baixos teores de Cr^{6+} presentes nos banhos de cromatização e ao reduzido tempo de imersão das peças de AZIQ nestes. Em eletrodeposição,

geralmente, as empresas utilizam processos cuja camada de cromatização apresenta pelo menos um teor de Cr^{6+} em torno de 30 mg/m^2 (MAGALHÃES, MARGARIT, MATTOS, 1999).

Devido à toxicidade do Cr^{6+} , muitos estudos têm sido direcionados para alternativas de revestimentos de conversão para proteção contra a corrosão isentas de Cr^{6+} , no entanto, processos com a mesma eficiência de proteção contra a corrosão ainda não foram encontrados (MEKHALIF, FORGET, DELHALLE, 2005)

Na literatura, a influência da cromatização do AZIQ no desempenho de esquemas de pintura tem sido pouco estudada e as citações existentes apresentam controvérsias com relação a um efeito nocivo ou benéfico. Neste mesmo sentido, tanto os prestadores de serviço de zincagem e de pintura como os consumidores diretos não possuem senso comum devido às diferentes experiências vivenciadas na pintura do AZIQ. Assim, muitas das informações obtidas, até o momento, são baseadas em experiências cotidianas. Como exemplo a ser citado, tem-se a norma ASTM D 6386 (ASTM, 1999b), que aborda o preparo da superfície do AZIQ para pintura. Esta norma não recomenda a pintura do AZIQ cromatizado, obtido em processo não-contínuo, com base em experiências obtidas no mercado.

2.3.4. Contaminação superficial do AZIQ com cloreto devido ao processo de zincagem por imersão a quente

Dentre as etapas do processo apresentadas no item 2.3.1, duas destacam-se pelo fato de serem possíveis fontes de contaminação com cloreto da superfície do revestimento de zinco, que pode influenciar negativamente no desempenho de esquemas de pinturas dos sistemas dúplex, caso a superfície deste não receba um pré-tratamento adequado antes da aplicação do esquema de pintura. Estas etapas são a decapagem e a fluxagem:

- a decapagem pode ser uma fonte de contaminação com cloreto devido aos vapores ácidos que são liberados do tanque que contém a solução ácida, os quais podem atingir as peças já revestidas com o zinco;
- a fluxagem, por utilizar sais de cloreto, pode deixar sais residuais na superfície do zinco.

No processo seco de fluxagem, a camada de sal duplo de cloreto, cristalizado na superfície do aço-carbono, funde-se no momento da imersão da peça no banho de zinco fundido formando óxidos que juntamente com os óxidos de zinco e ferro e zinco metálico formam a “cinza” mais comumente conhecida como “terra de zinco” na superfície do banho de zinco. Na “cinza”, os teores de cloreto podem variar de 2% a 12% (POLI, 1976) de modo que a contaminação se dá, de forma significativa, somente se este resíduo não é eliminado no momento da retirada das peças do banho de zinco fundido pelos operadores. Entretanto, mesmo nestas condições, em comparação com a etapa de decapagem, a contaminação com cloreto na superfície do zinco tende a ser maior na fluxagem devido às possíveis inclusões de resíduos de fluxo presentes na “cinza” que eventualmente possam ocorrer no processo produtivo.

Nos prestadores de serviço de zincagem, em geral, é prática comum a remoção da “cinza” antes da retirada das peças do banho de zinco fundido de modo que a contaminação superficial do revestimento de zinco com cloreto é reduzida. Entretanto, no momento da retirada das peças do banho de zinco fundido, também é prática comum, o lançamento de cloreto de amônio sólido (NH_4Cl) diretamente sobre as peças e sobre o banho de zinco fundido. Esta prática tem por objetivo retirar o excesso do revestimento de zinco, pois este sal, ao fundir-se proporciona uma maior fluidez ao zinco e, assim, o excesso do revestimento, ainda fundido, pode escorrer mais facilmente garantindo deste modo um melhor acabamento. Na Figura 2.7, é possível observar a formação de fumos brancos no momento em que o operador de uma linha de zincagem lança o NH_4Cl sobre o banho e sobre as peças.

Figura 2.7 – Peças já zincadas saindo do banho de zinco e operador lançando NH_4Cl sobre o banho e sobre as peças.

2.4. Pintura do AZIQ

A pintura do AZIQ, conhecido como sistema dúplex, traz a grande vantagem do efeito sinérgico (BREVAL, RACHLITZ, 1988; GOMEZ et al., 1994; LANGILL, 1999): o tempo de proteção conferida pelo revestimento de zinco pintado é maior do que a soma entre o tempo proteção conferida pelo revestimento de zinco e o tempo de proteção conferida pela mesma camada de tinta aplicada diretamente sobre o aço, podendo chegar de 1,5 a 2,5 vezes a esta soma (AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION, 1998; LANGILL, 1999).

O efeito sinérgico de proteção dos sistemas dúplex para o aço-carbono ocorre porque, conforme já citado, o zinco oferece proteção catódica e este último por sua vez, é protegido pela tinta. Deste modo, a tinta diminui a velocidade de corrosão do zinco, estendendo a vida útil do AZIQ. Por outro lado, se a tinta sofrer alguma danificação natural (envelhecimento por intempéries) ou por alguma ação mecânica, o zinco ainda protegerá o aço-carbono pelo mecanismo de proteção catódica (AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION, 1998).

Além da proteção contra corrosão mais efetiva, outras razões levam ao uso do sistema dúplex, citando-se (AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION, 1998):

- facilidade de manutenção em campo;
- razões estéticas;
- sinalização;
- aumento de vida útil de estruturas zincadas e já expostas.

A pintura do aço-carbono zincado para prolongar a vida útil de componentes metálicos é, assim, uma prática bastante difundida, não só para grandes estruturas, mas também nos seguintes setores:

- indústria automobilística;
- construção civil; e
- tratamento de águas e esgotos.

Atualmente, o sistema dúplex constitui o método de proteção do aço-carbono mais eficaz. Vale a pena reforçar que a aderência da camada de tinta, seja recém-aplicada, seja após envelhecimento numa atmosfera adequada, é o fator primordial para o desempenho do AZIQ pintado. A aderência da camada de tinta é

um dos fatores que garante a efetiva proteção pelos revestimentos às superfícies metálicas. Sem a adesão, a camada de tinta é apenas um filme sobre uma superfície, tal como uma fita de plástico sobre uma chapa metálica (BARROS, 1988). Tintas de baixo desempenho podem apresentar uma longa vida útil sobre o zinco se bem aderentes e tintas de alto desempenho podem apresentar falhas prematuras se não forem aderentes.

Assim, o efeito sinérgico só é verificado quando a tinta é aplicada adequadamente sobre a superfície do AZIQ, na ausência de contaminantes salinos, por exemplo, garantindo deste modo uma boa aderência.

Apesar das excelentes características dos sistemas dúplex, são muitos os casos de falhas em serviço, sendo a grande maioria das causas destas falhas associadas direta ou indiretamente à aderência da camada de tinta à superfície do zinco. Como um dos objetivos do presente trabalho é a verificação do efeito da presença de sais solúveis justamente na aderência da tinta sobre o AZIQ, primeiramente será feita apresentação de alguns casos de falhas de aderência em serviço e apontadas as possíveis causas destas falhas, seguida de uma breve discussão sobre os mecanismos de aderência das tintas sobre o zinco, para depois então focar o problema causado por sais solúveis. Finalmente serão apresentados os pré-tratamentos existentes para contornar os problemas de falta de aderência das tintas sobre AZIQ.

2.4.1. Falhas em serviço de tintas aplicadas sobre o AZIQ

Na prática, são muitos os casos de falhas em serviço de estruturas de AZIQ pintadas, manifestadas principalmente como destacamento da camada de tinta. As Figuras 2.8 a 2.14 apresentam alguns casos em que isto é verificado. Estas figuras foram obtidas durante inspeções realizadas em várias instalações pelo Laboratório de Corrosão e Proteção (LCP) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A. (IPT).

Figura 2.8 – Aspecto de uma estrutura de torre de microondas instalada na cidade de Cotia, confeccionada de AZIQ pintado. Nota-se forte destacamento da camada de tinta.

Figura 2.9 – Aspecto da uma estrutura de AZIQ pintado, instalada numa central de distribuição de energia elétrica da cidade de São Caetano. A tinta apresentou destacamento acentuado.

Figura 2.10 – Aspecto de uma estrutura de torre de microondas confeccionadas com AZIQ pintado, instalada numa usina de geração de energia elétrica da cidade de São Paulo. Nota-se destacamento acentuado da camada de tinta.

Figura 2.11 – Aspecto das paredes de um radiador de transformador de energia elétrica, confeccionadas com AZIQ pintado, instaladas numa estação transformadora de energia elétrica na Baixada Santista (nos arredores da cidade de Cubatão). Nota-se destacamento da camada de tinta.

Figura 2.12 – Aspecto geral dos guarda-corpos confeccionados com AZIQ pintados instalados numa estação de tratamento de águas em fase de construção.

Figura 2.13 – Estação apresentada na Figura 2.12 que ainda não tinha entrado em operação e todos os guarda-corpos apresentando destacamento acentuado da camada de tinta.

Figura 2.14 – Aspecto de uma tubulação de incêndio de AZIQ pintado, instalada na estação de distribuição de energia elétrica no centro da cidade de São Paulo. Nota-se forte destacamento da camada de tinta.

Esse tipo de problema já existe há muito tempo e tem sido atribuído a vários fatores, dentro os quais se pode citar:

- **a natureza anfótera do zinco:** toda camada de tinta é permeável em menor ou maior grau à água e ao oxigênio da atmosfera. A água permeada determina a corrosão do metal na interface metal / tinta. Em todo processo corrosivo, em que a reação catódica é da redução de espécies presentes na água

ocorre a alcalinização do meio. Pelo fato do zinco ser um metal anfótero, a alcalinização acelera a sua corrosão;

- **superfície muito lisa da camada de zinco:** a superfície muito lisa do zinco é apontada como uma das causas da falta de aderência pois pode dificultar a ancoragem da película de tinta;
- **características dos revestimentos de zinco:** a composição e a estrutura do zinco apresenta influência na aderência de tintas. Nos revestimentos obtidos por processo contínuo, a presença do alumínio no revestimento de zinco em concentrações entre 0,20% a 0,22% aumenta a tendência de formação de corrosão branca, indesejável. Assim, camadas de zinco que contêm alumínio quando expostas a atmosferas úmidas vão desenvolver corrosão branca mais rapidamente do que aquelas que não têm alumínio. Além disto, sobre camadas de zinco recém-aplicadas, contendo a fase externa de zinco puro, a aderência da tinta é pior do que as camadas em que os intermetálicos afloraram como é o caso do zinco aplicado sobre aços ao silício ou os revestimentos submetidos a um tratamento térmico posterior² (EIJNSBERGEN, 1978). No caso do zinco aplicado sobre o aço-carbono ao silício, o afloramento dos intermetálicos à superfície, propicia uma microrugosidade ao revestimento que confere uma melhor aderência às tintas (MARDER, 2000);
- **natureza das tintas:** as tintas alquídicas possuem resinas a base de poliésteres modificados com óleos vegetais e, por esta razão, sofrem saponificação na presença de álcalis. Assim, a alcalinização que ocorre na interface metal / tinta, além de determinar o ataque do zinco, determina a deterioração da camada de tinta (BREVAL, RACHLITZ, 1998; HARE, 1998; MERINO et al., 1995; RAHRIG, 1996);
- **presença de produtos de corrosão não-aderentes:** a presença de produtos de corrosão não-aderentes e não-protetores diminui a aderência de tintas se estes não forem devidamente retirados (LANGILL, 1999);
- **resfriamento do zinco em água após a retirada do banho de zinco fundido:** muitas vezes, para acelerar o resfriamento das peças que saem do banho de zinco

² Estes conhecidos como Galvanealed que apresentam trincas que conferem uma melhor aderência às tintas.

fundido, faz-se um resfriamento forçado por imersão em água. Esta prática é altamente prejudicial à aderência de tinta sobre o zinco e deve ser evitada quando o produto zincado for destinado à pintura. O resfriamento brusco por si só não é tão prejudicial, mas sim a maneira com que isto é feito na prática: a água de resfriamento não é controlada e é altamente contaminada com óleos, graxas e resíduos de fluxo. Estes contaminam a superfície do zinco determinando a má aderência posterior da tinta (AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION, 1998);

- **presença de camada de cromatização:** alguns autores afirmam que a cromatização é benéfica para a aderência de tintas sobre o zinco e portanto recomendam esta prática como um pré-tratamento (BIESTEK, WEBER, 1976). Outros autores já afirmam o contrário dizendo que o aço zincado que será pintado não deve ser cromatizado (LANGILL, 1999; RAHRIG, 1996). Isto está de acordo com as observações feitas no item 2.3.3;
- **contaminação superficial:** a presença de resíduos carbonosos (formados pela degradação de óleo presente na superfície do AZIQ quando este é submetido a algum tratamento térmico), de óleos ou graxas (HARE, 1998), de sais solúveis e de compostos de enxofre na superfície do AZIQ também interferem na aderência de tintas (MORCILLO et al., 1988). O problema da contaminação com sais solúveis na superfície do zinco devido ao próprio processo de obtenção do AZIQ, já foi abordado no item 2.3.4.

2.4.2. Mecanismo de aderência das tintas sobre o zinco

A principal função da adesão das tintas sobre as superfícies metálicas é impedir a formação de uma película de eletrólito aquoso na interface metal / tinta, assim, a adesão é o fator que garante a efetiva proteção dos metais pintados.

Qualitativamente, a adesão pode ser entendida como a atração recíproca entre materiais similares ou diferentes em contato (DI SARLI, 1997).

Antes de descrever os mecanismos de adesão das tintas sobre superfícies metálicas, é importante mencionar que um metal, mesmo após ser submetido a algum pré-tratamento para a remoção de óxidos, sujidades e outras contaminações superficiais, por estar em contato com o oxigênio atmosférico, reage rapidamente com este, formando um filme molecular de óxido.

O zinco, pelo fato de ser um metal muito reativo, em contato com o ar, oxida imediatamente. Para o zinco obtido por imersão a quente, nas temperaturas normais de zincagem, um filme de óxido cresce a uma velocidade de 1 Å/h a 2 Å/h, enquanto que à temperatura ambiente esta velocidade decresce para 0,01 Å/h. Somente acima de 200 Å, o filme de óxido torna-se visível a olho desarmado (EIJNSBERGEN, 1978). O ZnO, constituinte do filme de óxido, por ser insolúvel em água e muito aderente à superfície, não traz grandes problemas para a adesão de tintas. Quando em contato com a umidade, esta fina camada de óxido é hidratada. Deste modo, o mecanismo de adesão das tintas sobre o zinco dá-se sobre uma superfície metálica com uma fina camada invisível de óxidos hidratados que pode se formar após o processamento do revestimento ou após a execução de algum pré-tratamento, e não sobre o metal puro. A Figura 2.15 apresenta uma representação esquemática da superfície do zinco antes do recebimento de uma camada da tinta.

Figura 2.15 – Representação esquemática da superfície do zinco com um filme fino de óxidos hidratados. Superfície não-submetida a intempéries.

Da Figura 2.15, é possível verificar que os grupos hidroxila rapidamente podem formar ligações de hidrogênio com a água da atmosfera e deste modo, eventualmente, a interface “superfície metálica / ar” pode ser coberta por uma camada de moléculas de água (YAMABE, 1996). Assim, possíveis ligações entre os constituintes poliméricos das tintas e as superfícies metálicas só ocorrem se o centro ativo dos constituintes poliméricos, responsáveis pela ligação, conseguirem atingir a superfície do zinco, coberta pela fina camada de óxidos hidratados.

O tempo entre o processamento do revestimento ou do pré-tratamento e a pintura não deve ser longo, pois dependendo das condições de exposição, esta camada de óxidos hidratados pode tornar-se maior deixando de ser aderente, formando produtos de corrosão que mesmo invisíveis a olho desarmado, podem prejudicar a aderência do esquema de pintura a ser aplicado. Em resumo, a camada

de óxido hidratada é superficial e não possui o mesmo mecanismo de formação do Zn(OH)_2 apresentado no item 2.2, no qual a superfície do zinco é submetida a intempéries.

2.4.2.1. Adesão química

A adesão química entre o(s) constituinte(s) polimérico(s) e o substrato metálico ocorre devido às forças das ligações de alta energia (ligações covalentes). Sob tais condições, a adesão da tinta sobre o metal é bastante eficaz e é a mais forte, possuindo uma energia da ordem de 250 kJ/mol que produz um trabalho intrínseco de adesão em torno de 1650 mJ/m² (YAMABE, 1996). Um exemplo de ligação química entre um metal e uma tinta é a ligação entre os grupos hidroxilas da superfície do metal e os grupos epoxídicos de uma resina epoxídica (GNECCO, 1988). Di Sarli (1997) comenta que esta interação se dá por meio de uma reação de condensação.

Uma tinta epoxídica, que sofre cura a temperatura ambiente, possui dois componentes, sendo um a resina epoxídica propriamente dita (mais conhecida como componente A) e o outro o agente de cura (mais conhecido como componente B), que reage com a resina.

A Figura 2.16 apresenta a estrutura do componente A, mostrando os grupos epoxídicos nas extremidades e grupos aromáticos. Desta Figura, verifica-se a presença de grupos éteres aromáticos. Estes grupos são sensíveis à radiação ultravioleta e, por isto, quando exposto a intempéries esta tinta tende a mudar de cor (amarelar) ou a sofrer gizamento.

Figura 2.16 – Estrutura da resina epoxídica (componente A).

Esse tipo de adesão química entre grupos epoxídicos de uma tinta epoxídica e os grupos hidroxilas presentes na superfície do zinco pode ser aplicado à tinta

epóxi-poliisocianato. Esta tinta, como o próprio nome já diz, é a curada com o isocianato (componente B) que reage prontamente com os grupos hidroxila da resina epoxídica (componente A) formando uma estrutura tipicamente uretânica, deixando seus grupos epoxídicos livres que interagem quimicamente com o metal. Além disto, os grupos isocianato residuais, que não foram utilizados para a cura da resina epoxídica, também interagem com a superfície metálica. É importante mencionar que algumas tintas de aderência, além dos dois constituintes mencionados, podem possuir outros aditivos promotores de aderência, via interação química, como por exemplo, os silanos.

2.4.2.2. Adesão polar

Mais comum que a anterior, ocorre com a maioria das tintas no qual os grupos polares dos constituintes poliméricos são dipolos positivos ou negativos e, deste modo, são atraídos por cargas opostas presentes no substrato metálico. Este tipo de ligação, também conhecida como ligação de valência secundária, possui uma energia da ordem de 4 kJ/mol a 8 kJ/mol (DI SARLI, 1997). Neste tipo de adesão, estão as ligações de van der Waals e as ligações de hidrogênio, sendo esta última a mais forte. No caso da tinta epóxi poliisocianato, este tipo de interação também ocorre devido à presença de grupos polares como o N-H, por exemplo.

2.4.2.3. Adesão mecânica

Este tipo de adesão está associado à rugosidade ou ao perfil de ancoragem da superfície metálica. O acréscimo da adesão de um revestimento com a rugosidade está no fato de que esta fornece uma maior exposição de pontos ativos na superfície metálica para interagir com os grupos ativos dos constituintes poliméricos da tinta.

2.4.2.4. Coesão e adesão das tintas

Para proteger o metal, a tinta de aderência utilizada de um esquema de pintura deve possuir forças adesivas superiores às forças coesivas.

As forças adesivas são aquelas que mantêm a tinta unida ao substrato metálico. Já as forças coesivas são aquelas que mantêm unidas as moléculas dos constituintes poliméricos da tinta.

A falha coesiva ocorre quando a tinta não é destacada do substrato, com o rompimento ocorrendo na própria camada de tinta. Neste caso, embora a espessura da camada seja reduzida, o substrato continua protegido (FERREIRA et al., 2002).

2.4.3. Pintura de superfícies de AZIQ contaminadas com sais solúveis: efeito na degradação das tintas

Foi feita uma ampla pesquisa bibliográfica para localizar trabalhos focados no estudo de pintura do AZIQ com superfícies contaminadas com sais solúveis, tendo sido encontrado poucas referências. Os trabalhos encontrados estão relacionados essencialmente com a influência de sais solúveis sobre superfícies de aço-carbono, sendo o grupo de corrosão do CENIM (*Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas*) da Espanha, liderado pelo pesquisador Manuel Morcillo, aquele que mais tem se dedicado a este assunto. Por esta razão, este item apresentará primeiramente um resumo dos trabalhos sobre a influência de sais solúveis no desempenho de tintas aplicadas sobre o aço-carbono para em seguida tratar dos poucos trabalhos encontrados que tratam do desempenho das tintas aplicadas sobre o zinco ou sobre o AZIQ.

Os problemas que a presença de contaminantes salinos na interface aço-carbono / tinta pode ocasionar no desempenho de tintas, foram demonstrados, já em 1959, por Mayne (MAYNE, 1959). O autor demonstrou que havia um efeito prejudicial para o desempenho de diferentes sistemas de pintura aplicados sobre chapas de aço-carbono que foram previamente envelhecidas numa atmosfera urbana do Reino Unido (por um período de até dois anos), contaminada com dióxido de enxofre (SO_2). Este efeito prejudicial foi atribuído pelo autor à contaminação da superfície do aço-carbono pelo sulfato ferroso (FeSO_4). As referidas chapas envelhecidas foram retiradas da exposição em diferentes períodos e, depois de pintadas, foram novamente expostas na mesma atmosfera por um período que variou de cinco anos e meio a sete anos e meio. O autor demonstrou que a variação observada no desempenho das tintas estava associada com o período do ano no qual as chapas de aço-carbono envelhecidas foram retiradas da exposição, para posteriormente serem pintadas. Neste sentido, as chapas envelhecidas que foram retiradas nos meses de inverno tiveram um pior desempenho (quando pintadas) em relação àquelas que foram retiradas nos meses de verão. Mayne demonstrou que esta

variação estava associada à quantidade de sal de FeSO_4 na superfície das chapas envelhecidas. Durante os meses de inverno, no qual a atmosfera urbana alcançava seus maiores níveis de contaminação com SO_2 , o conteúdo de FeSO_4 superficial era maior, enquanto que este nível de contaminação era menor nas chapas que foram retiradas nos meses de verão. Neste trabalho, Mayne estabeleceu um nível crítico de contaminação, em termos de FeSO_4 , que poderia causar falhas prematuras de tintas aplicadas sobre o aço-carbono envelhecido ($93 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) e foi o primeiro pesquisador a destacar os problemas que contaminações salinas podem ocasionar no desempenho de tintas (MORCILLO et al., 1988).

No caso do trabalho do Mayne, a presença de contaminação na interface aço-carbono / tinta foi causada pelo meio ambiente no qual as chapas de aço-carbono foram expostas, no entanto, outros fatores podem causar esta mesma contaminação, citando como exemplos, a água utilizada em operações de limpeza e o abrasivo contaminado utilizado em operações de jateamento. Os estudos sistemáticos que se seguiram ao trabalho de Mayne, usaram substratos tanto envelhecidos naturalmente em diferentes atmosferas, quanto contaminados artificialmente com sais solúveis, em diferentes teores.

Morcillo et al. (1988), em um estudo sistemático, contaminaram a superfície de chapas de aço-carbono artificialmente com diferentes níveis de NaCl ou de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A contaminação foi feita diluindo os referidos sais em uma mistura de água destilada e metanol. Quantidades preestabelecidas destas soluções foram colocadas sobre chapas de aço-carbono, espelhadas e depois secas. As chapas contaminadas foram pintadas com diferentes tipos de tintas e ensaiadas em atmosfera natural, durante quatro anos; em câmara de névoa salina durante 3200 h; em câmaras de envelhecimento artificial consistindo em exposição alternada a calor e a aspersão com água destilada, durante 3500 h; e em ensaio cíclico de envelhecimento acelerado (exposição a ciclos de condensação de água e exposição à radiação ultravioleta B) durante 2300 h. Estes ensaios de desempenho foram monitorados por meio de exames visuais para verificação da ocorrência de corrosão e do grau de empolamento, segundo ASTM D 714 (ASTM, 1987). Os autores concluíram que falhas prematuras de esquemas de pintura podem ocorrer (nos sistemas de pintura

estudados) se na interface aço-carbono / tinta houver a presença de $6,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de íons cloreto e de $63,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de íons sulfato.

Gimenez e Morcillo (1989), em trabalho semelhante ao anteriormente apresentado, analisaram individual e separadamente a ação de ambos os contaminantes salinos (NaCl e FeSO_4). Para isto, utilizaram verniz vinílico transparente (com $8 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$ de espessura de película seca) e verificaram o desempenho por meio da exposição dos corpos-de-prova em câmara de umidade saturada (500 h). Periodicamente, alguns corpos-de-prova eram retirados da câmara de ensaio e sua massa final (após a retirada do verniz e dos produtos de corrosão) era determinada. Com isto os autores obtiveram a perda de massa dos corpos-de-prova ensaiados. Estes autores concluíram que a presença do NaCl na interface aço-carbono / tinta promove uma velocidade de corrosão ligeiramente maior do que a presença do FeSO_4 e que a ação conjunta dos dois contaminantes salinos na corrosão do substrato é quase que a soma individual. Além disto, verificaram que, quanto maior o nível de contaminação, mais intensa era a corrosão.

Ainda com relação ao efeito da natureza dos diferentes contaminantes salinos solúveis na degradação de tintas, Morcillo, Rodrigues e Bastidas (1997) realizaram um estudo no qual chapas de aço-carbono foram artificialmente contaminadas com sais de cloreto, sulfato e nitrato, tendo sódio, amônio e cálcio como cátions. As chapas contaminadas foram pintadas com vernizes vinílico e poliuretânico (com espessura de película seca variando de $15 \mu\text{m}$ a $80 \mu\text{m}$) e, posteriormente, foram submetidas ao ensaio de exposição em câmara de umidade saturada (600 h). A avaliação foi feita por meio de exame visual para verificação da ocorrência de corrosão e do grau de empolamento, segundo ASTM D 714 (ASTM, 1987). Ensaio gravimétricos também foram realizados da seguinte maneira: as chapas foram pesadas antes da contaminação e após a exposição em câmara de umidade saturada, após a retirada do filme de verniz com cloreto de metila e dos produtos de corrosão com ácido clorídrico inibido. Os autores verificaram que:

- para a ocorrência da corrosão do aço-carbono é necessária a presença de água e oxigênio na interface aço-carbono / verniz, sendo a redução do oxigênio a principal reação catódica desta corrosão;

- a quantidade de oxigênio na interface aço-carbono / verniz depende da permeabilidade da camada do verniz e da solubilidade do oxigênio no eletrólito presente na interface aço-carbono / verniz;
- o verniz poliuretânico apresentou a maior permeabilidade à água enquanto o verniz vinílico apresentou a maior permeabilidade ao oxigênio. Como consequência, as chapas revestidas com verniz vinílico apresentam predominância de corrosão do aço quando comparado às revestidas com verniz poliuretânico e as chapas revestidas com verniz poliuretânico, apresentaram predominância de empolamento osmótico (a ser discutido mais adiante). Nas chapas revestidas com verniz vinílico também foi observado empolamento osmótico, porém em grau menor;
- a falta de aderência do verniz vinílico foi atribuído à formação dos produtos de corrosão enquanto a falta de aderência do verniz poliuretânico foi atribuído à formação de bolhas cheias de água (empolamento osmótico);
- a espessura tanto do verniz vinílico como a do poliuretânico apresenta influência significativa nos resultados obtidos;
- a influência da natureza dos sais solúveis está relacionada com: a pressão osmótica específica de cada sal, a condutividade e a solubilidade do oxigênio no eletrólito formado na interface verniz / tinta, a capacidade de formação de produtos de corrosão solúveis ou insolúveis na interface aço-carbono / verniz. A combinação de todos estes fatores, levou ao seguinte comportamento: o efeito dos ânions foi maior do que os cátions. Dentre os ânions a ordem decrescente de agressividade foi: $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ e dentre os cátions $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$.

Outros trabalhos desenvolvidos objetivando estudar o desempenho de tintas aplicadas sobre superfícies de aço-carbono contaminadas com sais solúveis são apresentados na ampla revisão realizada na tese de doutorado de Merino (1994). Nesta revisão, Merino enfatiza alguns pontos importantes, a saber:

- **maneira de contaminação da superfície do aço:** a grande maioria dos estudos foi conduzida contaminando-se artificialmente a superfície do aço-carbono com soluções salinas preparados em laboratório. Segundo Merino, apesar desta metodologia não representar as condições reais de contaminação, tem a vantagem de poder realizar a contaminação com níveis desejados;

- **ensaios não-acelerados de corrosão:** poucos estudos foram conduzidos por meio de ensaios de exposição natural, sendo os dois mais importantes aqueles conduzidos por Mayne e Morcillo e colaboradores, já discutidos anteriormente. Além destes, Merino cita mais dois trabalhos realizados pela *Society for Protective Coatings - SSPC* (BOOCOCK, WEAVER, 1991; PEART, 1991 apud MERINO 1994) e um trabalho conduzido pela *Swedish Corrosion Institute* (EKWALL, ALFORT, 1977 apud MERINO, 1994);
- **ensaios acelerados de corrosão:** segundo Merino (1994), os mais utilizados são o ensaio de exposição em câmara de umidade saturada, ensaios de condensação, ensaios em câmara de névoa salina e ensaios cíclicos. Merino apresenta resumidamente seis trabalhos que utilizaram diferentes tipos de revestimentos e diferentes níveis de contaminações, sempre objetivando o estudo da influencia dos contaminantes salinos no desempenho das tintas;
- **ensaios de imersão:** segundo Merino (1994), o meio considerado mais agressivo para a verificação do efeito da contaminação dos sais solúveis é a imersão em água destilada.

Conforme pode ser verificado, são vários os estudos relacionados com a pintura de superfícies de aço-carbono contaminadas com sais solúveis. Estes trabalhos já levaram a algumas tentativas de estabelecimento de níveis de contaminação aceitáveis. Morcillo (1999) cita que, apesar de limites específicos não terem sido ainda bem estabelecidos pela indústria para a pintura de metais, com relação à contaminação com cloretos, algum indicativos estão surgindo: $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (condições de imersão), $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (condições úmidas/secas) e $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (condições atmosféricas), mas estes ainda são muito controversos. Por outro lado, a Society for Protective Coatings (1995), já publicou no apêndice de uma norma relacionada com o pré-tratamento de hidrojateamento (SSPC-SP12) níveis de cloreto aceitáveis em função do grau de limpeza relacionado a contaminações não-visíveis (NV - *nonvisible contamination*), a saber:

- isento de cloretos para o grau NV-1;
- $< 7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de íons cloreto para o grau NV-2 ;
- $< 50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ para o grau NV-3.

Com base em todos os trabalhos discutidos, foi claramente possível verificar que os contaminantes salinos solúveis na interface aço-carbono / tinta exerce um efeito negativo no desempenho das tintas devido à ocorrência de dois fenômenos: **empolamento osmótico** e, seguida ou não, de **corrosão do substrato**.

O empolamento osmótico ocorre devido à sequência dos seguintes fatos (STORFER, YUHAS, 1989; GREENFIELD, SCANTLEBURY, s.d.):

- toda tinta absorve água quando exposta a condições de alta umidade ou quando imersa em água. A absorção de água típica dos revestimentos orgânicos usados para proteção contra corrosão varia de 0,1% a 3% (STORFER, YUHAS, 1989). Assim, logo que se coloca a água pura em contato uma película de tinta, a água é absorvida e alcança a interface metal / tinta (água interfacial), podendo-se alojar nos locais de falta de aderência;
- os sais solúveis, eventualmente presentes na interface metal / tinta, ao entrarem em contato com a água interfacial, nela se dissolvem e formam uma solução concentrada;
- estabelece-se, então, uma diferença de concentração entre a solução concentrada formada na interface metal / tinta e a água pura presente na superfície externa da tinta. Nestas condições, a tinta funcionará como uma membrana semipermeável (permeável ao solvente, a água, e impermeável ao soluto, os sais solúveis). A pressão osmótica gerada pela diferença de concentração acelerará a difusão da água através da membrana no sentido da solução mais diluída para a mais concentrada, na tentativa de igualar as concentrações das duas soluções;
- à medida que a solução interfacial vai absorvendo mais água, a pressão ocasionada pelo aumento de volume pode exercer uma força maior do que as forças de adesão do metal com a tinta dando lugar à formação de bolhas. De fato, as pressões exercidas pelas bolhas formadas são da ordem de 2500 kPa a 3000 kPa, pressão esta que é muito superior à resistência à deformação de uma tinta que, por exemplo, possui um valor de cerca de 6 kPa a 40 kPa (MORCILLO, 1999).

A Figura 2.17 apresenta uma representação esquemática dos estágios da formação do empolamento osmótico.

Figura 2.17 – Representação esquemática da formação do empolamento osmótico.

Assim, nos estágios iniciais as bolhas são preenchidas com solução salina. Se houver condições de ocorrência de corrosão do metal (por exemplo, presença de oxigênio dissolvido e ausência de película de passivação ou de uma eficiente camada de conversão sobre o metal do substrato), a corrosão do substrato metálico pode ocorrer e, se os produtos de corrosão formados forem insolúveis, as bolhas poderão ser preenchidas com tais produtos (MORCILLO, 1999). A ocorrência sequencial destes fenômenos indica que a osmose é o primeiro estágio do mecanismo de formação das bolhas no caso em que o substrato possui contaminação salina superficial.

A tendência da ocorrência de um empolamento osmótico é muito menor quando o metal, contaminado superficialmente com sais solúveis e pintado, é imerso num eletrólito contendo sais da mesma natureza que os contaminantes salinos, em concentrações elevadas, isto porque, a tendência de passagem de água (solvente) do eletrólito para a interface metal / tinta será reduzida devido ao fato das concentrações entre a solução da interface e o eletrólito não serem muito diferentes.

Kittelberger e Elm (1946) demonstraram que o grau de absorção da água por uma película de tinta possui relação com a atividade da água desta no eletrólito de trabalho. Pelo fato da atividade da água ser menor nos eletrólitos com maiores concentrações salinas, a absorção de água pela película de tinta também é menor, conforme pode ser verificado na Figura 2.18 que mostra um gráfico do ganho de massa por uma película de tinta em diferentes eletrólitos com diferentes concentrações salinas.

Da Figura 2.18 verifica-se que quando a película de tinta é exposta a soluções salinas mais concentradas, após uma alta velocidade de absorção de água inicial, um equilíbrio de absorção é atingido fato que não ocorre quando a película de tinta é exposta à água destilada, no qual este equilíbrio não é atingido.

Figura 2.18 – Relação entre a absorção de água pela película de tinta em eletrólitos com diferentes concentrações de sal.

FONTE: KITTELBERGER; ELM, 1946.

Além dos fatores mencionados, muitos dos trabalhos apresentados discutem a influência da permeabilidade à água e ao oxigênio no processo de empolamento osmótico seguido da corrosão do aço (fato já citado na descrição do trabalho de Morcillo, Rodrigues e Bastidas (1997)). De maneira resumida, esta seria a relação entre tais fatores: quanto maior a permeabilidade à água, mais rapidamente ocorre o empolamento osmótico e quanto maior a permeabilidade ao oxigênio mais

rapidamente inicia-se a corrosão do substrato, visto que a redução do oxigênio é a principal reação de redução catódica do processo corrosivo que se segue ao empolamento catódico. Os autores atribuem a estes fatores a diferença de desempenho verificado quando diferentes sistemas de pintura são aplicados sobre chapas com contaminação comparável com sais solúveis. Merino (1994), cujo trabalho será ainda discutido mais adiante, trabalhou com diferentes tintas aplicadas sobre aço-carbono e zinco contaminados com sais solúveis e verificou diferentes comportamentos das tintas ensaiadas nas mesmas condições. Para explicar estas diferenças, Merino apresenta em seu trabalho valores da permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio de algumas resinas e tintas. Parte destes valores está apresentada na Tabela 2.2. Com base nestes valores, Merino explica o mau desempenho verificado em dois sistemas de pintura frente ao empolamento osmótico: as tintas usadas nestes sistemas continham a resina látex acrílicas estireno que apresenta altos valores de permeabilidade à água e ao oxigênio. Por outro lado, Merino verificou alta resistência de dois sistemas de pintura que tinham em sua formulação a borracha clorada. Novamente Merino relaciona este comportamento aos valores apresentados na Tabela 2.2: a borracha clorada apresenta baixa permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio.

Tabela 2.2 – Propriedade de barreira de algumas resinas e tintas.

Película (resina ou tinta)		Permeabilidade ao oxigênio a 23°C e 85% de umidade relativa para 100 µm de filme (cm ³ /(m ² .d.atm))	Permeabilidade ao vapor d'água a 38°C e 95% de umidade relativa para 10 µm de filme (g/(m ² .d.))
Resinas	Epóxi poliamida	130 ± 33	62 ± 8
	Borracha clorada plastificada	183 ± 7	38 ± 2
	Látex acrílico estireno	1464 ± 54	920
	Látex copolímero (cloreto de vinila e cloreto de vilideno)	22 ± 9	11 ± 4
Tinta	Alquídica pigmentada com TiO ₂	595 ± 49	258 ± 6
	Epóxi betuminoso pigmentado com alumínio	110 ± 37	42 ± 6
	Borracha clorada (não modificado)	30 ± 7	20 ± 3
	Acrílica base água	500	720 ± 37

Até o presente momento, a discussão teve como base a contaminação com sais solúveis de superfícies do aço-carbono. Conforme já mencionado, estudos sistemáticos conduzidos com superfícies de zinco ou de AZIQ contaminados com sais solúveis são escassos. O primeiro trabalho encontrado que tratou deste assunto com mais detalhe foi a tese de doutorado de Merino (1994). Neste trabalho, Merino traz uma curta revisão sobre este assunto e afirma que há poucos estudos sobre o efeito dos contaminantes salinos no desempenho dos sistemas de pintura aplicados sobre o zinco e verifica que os poucos estudos focaram, de maneira qualitativa, a influência do envelhecimento natural do zinco em diferentes atmosferas no desempenho de tintas. Isto é compreensível, já que, na literatura, é citada que esta é uma das maneiras adotadas para melhorar a aderência de tintas sobre aço zincado (item 2.4.4). Drisko e colaboradores (1985 apud MERINO, 1994) estudaram diferentes pré-tratamentos e diferentes sistemas de pintura sobre AZIQ novo e envelhecido, por seis meses, por meio da exposição a atmosferas marinhas. A avaliação foi feita por meio de ensaio em câmara de névoa salina e os autores verificaram um melhor comportamento do AZIQ envelhecido. No entanto, em ensaios de aderência realizados antes da exposição na câmara de névoa salina, estes autores verificaram uma melhor aderência da tinta sobre o aço zincado novo. Para explicar estes resultados contraditórios, os autores declararam que os fatores responsáveis pela deterioração dos esquemas de pintura no ensaio de névoa salina podem ser diferentes do que os fatores responsáveis pela deterioração causada pela presença de sais solúveis. Isto parece estranho, visto que conforme já discutido, a melhor maneira de verificar a influência de sais solúveis é pela exposição das chapas contaminadas e pintadas a ensaios que usam como meio a água pura.

Morcillo, Ruiz e Simancas (1989 apud MERINO, 1994) estudaram o comportamento de chapas AZIQ novas e envelhecidas (em atmosfera urbana e rural, em câmara de umidade saturada, em câmara de névoa salina e em câmara de dióxido de enxofre) e, posteriormente, pintadas. Estas chapas foram submetidas a ensaios acelerados e não-acelerados de corrosão, e o desempenho das mesmas foi avaliado por meio de ensaios de aderência. Os resultados obtidos mostraram que o melhor desempenho foi o esquema de pintura no qual as tintas foram aplicadas sobre as chapas de AZIQ novas. O envelhecimento em atmosferas pouco agressivas

(atmosfera urbana pouco contaminada com compostos de enxofre, atmosfera rural e câmara de umidade saturada) não determinou um efeito significativo no desempenho do AZIQ. No entanto, o envelhecimento em atmosferas industriais e marinhas determinou uma deterioração prematura dos esquemas de pintura. Os sais solúveis presentes na interface zinco / tinta prejudicaram a aderência da tinta provocando falha por empolamento ou delaminação.

Merino (1994), por sua vez, conduziu um amplo estudo sobre a presença de sais solúveis provenientes de exposições atmosféricas tanto do aço-carbono e como do zinco, explorando a natureza dos produtos de corrosão formados (aderentes e não-aderentes) e verificou que os sais solúveis tendem a se concentrar na camada de produtos de corrosão aderentes formados tanto sobre o aço-carbono como sobre o zinco. Além disto, Merino contaminou chapas de aço-carbono e de zinco com soluções de diferentes teores de NaCl e de Na₂SO₄. Sobre estas chapas, este autor aplicou seis tipos de tintas diferentes e submeteu a ensaios não-acelerados de corrosão em uma estação atmosférica situada na cidade de Madrid, por 18 meses, e a ensaio de exposição em câmara de condensação. Estes ensaios foram acompanhados por meio de exame visual para a determinação do grau de empolamento segundo a norma ASTM D 714 (ASTM, 1987).

Os principais resultados alcançados por Merino, em relação ao estudo conduzido com as chapas de zinco contaminadas artificialmente com sais solúveis foram:

- a deterioração das camadas de tinta aplicadas sobre o zinco contaminado com sais solúveis segue os mesmos princípios daqueles observados para o caso do aço-carbono contaminado, ou seja, um estágio inicial de empolamento osmótico seguida ou não da corrosão do substrato de zinco;
- à semelhança do aço-carbono, parece existirem valores críticos de contaminações salinas, abaixo do qual o efeito prejudicial dos sais solúveis não é verificado, sendo os limites verificados por Merino os seguintes:

cloretos solúveis: (10 a 50) $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de cloretos

sulfatos solúveis: (50 a 100) $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de sulfatos.

Fuente, Flores e Morcillo (2001) conduziram um estudo com o objetivo de verificar o efeito da presença de sais solúveis sobre a superfície do zinco, de

determinar os níveis críticos desta contaminação e de estudar a sensibilidade dos diferentes tipos de tinta bem como da espessura das tintas frente à contaminação de sais solúveis. Para tal, estes autores utilizaram chapas de zinco contaminadas com soluções com diferentes concentrações de NaCl e Na₂SO₄ (dissolvidas em água e metanol). Após a contaminação e secagem, as chapas foram pintadas com seis diferentes sistemas de pintura (dois tipos de tinta vinílica, dois tipos de borracha clorada, tinta acrílica e tinta epoxídica). Como referência os autores utilizaram chapas de zinco sem contaminação. As chapas foram avaliadas por meio dos seguintes ensaios de desempenho: exposição a uma estação atmosférica situada na cidade de Madrid, durante cinco anos, e exposição em câmara de umidade saturada, durante 672 h. O desempenho dos sistemas pintura foi acompanhado por meio de avaliações periódicas para verificação do grau de corrosão e do grau de empolamento, segundo a ASTM D 714 (ASTM, 1987). Os autores verificaram que, à semelhança do que ocorre com o aço-carbono, a presença de sais solúveis promove o empolamento osmótico e, posteriormente, a corrosão do zinco. No entanto, o rompimento das bolhas como consequência da presença de produtos de corrosão volumosos observado, muitas vezes no caso do aço-carbono, não é comum no caso do zinco, devido às menores taxas de corrosão do zinco e às características dos produtos de corrosão do zinco que são menos volumosos. Para o zinco pintado, os autores ainda citam que inicialmente as bolhas formadas evoluem rapidamente, seguindo para uma estabilização.

Esses autores concluíram ainda que a ocorrência do empolamento, no caso do zinco, é também função da espessura da camada de tinta e do tipo de tinta, relacionada especialmente com a permeabilidade à água da tinta. Enquanto a ocorrência da corrosão do substrato é função da permeabilidade ao oxigênio da camada de tinta.

Além disto, os autores verificaram, à semelhança do que já se sabia em relação ao aço-carbono, que quanto maior o nível de contaminação da superfície do zinco maior é a velocidade do empolamento osmótico.

Esses autores consideraram o ensaio acelerado de exposição à atmosfera saturada como muito adequada para verificar a diferença de desempenho entre diferentes sistemas de pintura com relação à presença de sais solúveis na interface

zinco / tinta, mas não o consideraram adequado para determinar o nível de contaminação crítico, abaixo do qual o empolamento osmótico praticamente não ocorre, devendo, para isto, serem conduzidos ensaios naturais de exposição.

Com relação aos níveis críticos de contaminação salina que levam à degradação de tintas sobre zinco, o trabalho de Fuente, Flores e Morcillo (2001) é um dos poucos trabalhos que abordam este assunto. Neste, os autores estudaram o efeito da contaminação do zinco com cloreto (na faixa $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) no desempenho de seis sistemas de pintura e não detectaram efeito degradante em níveis de contaminação abaixo de $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de cloretos e abaixo de $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de sulfatos.

Fragata et al. (2002) desenvolveram um trabalho no âmbito do CYTED (*Ciencia Y Tecnología para el Desarrollo*, uma organização internacional que coordena e financia projetos entre os países ibero-americanos), que foi parte integrante de um projeto temático chamado *Protección Anticorrosiva de Metales en las Atmósferas de Íbero América – PATINA*, no qual estudaram vários esquemas de pintura aplicados sobre aço-carbono e sobre o AZIQ. Neste projeto, foram conduzidos ensaios acelerados e não-acelerados de corrosão. As chapas de AZIQ foram obtidas em processo não-contínuo. Dois tipos de pré-tratamento da camada de zinco foram adotados antes da aplicação das tintas de acabamento:

- limpeza com solvente orgânico, seguida de lixamento manual e aplicação de *wash primer* cromato de zinco e polivinilbutiral;
- limpeza com solvente orgânico, seguida de jateamento ligeiro, seguido de aplicação de tinta epóxi poliisocianato.

Apesar da preparação das chapas ter sido feita em laboratório de maneira criteriosa, tanto nos ensaios acelerados como nos ensaios em campo realizados em atmosfera industrial foi verificada a formação prematura de bolhas na camada de tinta, fato não esperado. Fragata et al. (2002) levantaram algumas hipóteses para explicar este fato, entre as quais se destaca a presença de sais solúveis na interface zinco / tinta. Estes mesmos autores, em reunião do projeto realizado na Colômbia³, declararam que os sais solúveis provavelmente eram cloretos provenientes da fluxagem no processo de obtenção do revestimento (informação verbal). Esta

hipótese foi levantada após a obtenção dos resultados e realização de alguns ensaios em laboratório com corpos-de-prova de AZIQ nos quais foram detectados cloretos na superfície (por meio de análise por dispersão de energia feita num microscópio eletrônico de varredura) os quais eram de difícil remoção. Análises químicas para a determinação do teor de cloreto superficial nestes corpos-de-prova detectaram teores na faixa de $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a $7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

A presença de resíduos de cloreto também foi observada sobre superfície do AZIQ, em estudos de análise de falhas realizadas recentemente no Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT⁴. As falhas ocorreram em telhas pintadas de AZIQ. Estas telhas apresentaram forte corrosão após quatro anos de instalação em atmosfera marinha. Por meio de análises qualitativas por dispersão de energia em regiões da telha em que ainda havia camada de tinta foi possível detectar o elemento cloro tanto na interface aço / zinco como na interface zinco / tinta.

Conforme pode ser verificado na revisão apresentada, são praticamente inexistentes estudos sistemáticos focando a contaminação das superfícies do AZIQ com sais solúveis provenientes do processo de zincagem. Em especial, nenhum estudo foi localizado (com o zinco ou AZIQ) que focasse a eficiência de pré-tratamentos no que se refere a remoção de contaminações com sais solúveis, o que justifica a condução do presente estudo que focou, entre outros, estes dois aspectos não tratados de forma sistemática na literatura.

2.4.4. Pré-tratamentos de superfícies do AZIQ para pintura

Uma extensa variedade de métodos tem sido utilizada ultimamente para a preparação de superfícies do AZIQ para receberem pintura. A eficiência de um pré-tratamento é avaliada com relação a sua capacidade de eliminar produtos de corrosão e de eliminar qualquer tipo de contaminação que possa comprometer o desempenho dos sistemas de pintura a serem utilizados. Os pré-tratamentos atualmente utilizados diferem uns dos outros na eficiência de remoção de contaminantes salinos das superfícies metálicas. Uma breve abordagem destes (incluindo os já em desuso) é dada a seguir, uma vez que este trabalho verificará a

³ 5ª Reunião anual dos coordenadores nacionais do Projeto PATINA, realizada na cidade de Cartagera de Índias – Colômbia, de 14 a 22 de setembro de 2000.

⁴ Relatórios confidenciais do Centro de Informação Tecnológica (CITEC) do IPT.

influência de alguns destes no desempenho da tinta aplicada sobre a superfície do AZIQ contaminado:

- **limpeza mecânica úmida:** consiste na limpeza da superfície do zinco com abrasivos leves usando água (e, opcionalmente, detergente), com lavagem posterior. Este método é eficiente na remoção de contaminantes salinos, no entanto, qualquer resíduo de óxido que permanece após a execução da limpeza pode reter os contaminantes salinos na superfície do metal. O uso de detergentes e de água isentos de cloreto também é fato a ser considerado, pois, caso contrário a superfície poderá ficar mais contaminada ainda;
- **aplicação do jato abrasivo ligeiro ou lixamento:** este tratamento tem por objetivo criar uma rugosidade superficial para facilitar a aderência mecânica da pintura. O jateamento abrasivo ligeiro, contudo, deve ser feito com cuidado para que não ocorra redução substancial da espessura do revestimento de zinco (LANGILL, 1999);
- **hidrojateamento a alta pressão:** consiste na projeção de água a uma pressão de cerca de 103,4 MPa (cerca de 1034 bar, ou 15000 psi) na superfície do metal. Este método está ganhando importância devido ao fato de eliminar eficientemente sais solúveis de superfícies metálicas. Além disto, a técnica tem a vantagem de não utilizar abrasivos, o que elimina o problema de descarte destes. Neste tratamento, utiliza-se pouca quantidade de água. A principal limitação desta técnica é a não-criação de um perfil de rugosidade para a ancoragem da tinta, diferentemente dos jateamentos tradicionais. A grande desvantagem deste método atualmente é o valor gasto para executá-lo que é mais caro que os métodos tradicionais de campo;
- **tratamento com ácidos ou com sulfato de cobre:** esta prática melhora a aderência da tinta somente no início da exposição pois aumenta os locais de ancoragem. No entanto, com o tempo de exposição, a falta de aderência começa a manifestar-se. Esta prática tem ainda a desvantagem de diminuir a espessura da camada de zinco. O tratamento com sulfato de cobre é especialmente condenável pelo fato de deixar resíduos de cobre metálico sobre o zinco, dando origem a um par galvânico. Nestas condições, o zinco permanece ativo sob a película de tinta o

que ocasiona falhas prematuras do esquema de pintura aplicado (WINNISCHOFER, 1976);

- **envelhecimento total da camada de zinco em atmosferas naturais:** no item 2.2 foi descrito o ciclo da corrosão do zinco em atmosferas isentas de contaminantes, no qual, foi citado que após um tempo mínimo de um a dois anos, sobre a superfície do zinco se forma uma camada de produtos de corrosão aderentes. Sobre esta camada podem-se aplicar tintas após uma lavagem com água quente sob pressão inferior a 10 MPa (1450 psi) para remover partículas soltas e/ou sais solúveis (AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION, 1998). Tintas aplicadas sobre este tipo de produtos de corrosão do zinco não apresentam problemas de aderência (fato inclusive verificado em alguns dos trabalhos discutidos no item 2.4.3). Esta prática, no entanto, apresenta algumas desvantagens: diminuição da espessura da camada de zinco e necessidade de longos tempos de exposição (um a dois anos) antes da aplicação da pintura o que, na prática, pode ser inviável. Se o envelhecimento dos revestimentos de zinco, em atmosferas naturais isentas de cloreto, for feito somente durante poucos meses, a camada de produtos de corrosão não será ainda totalmente aderente. Neste caso, a aderência de camada de tinta será comprometida se a tinta for aplicada diretamente sobre os produtos de corrosão, necessitando de um preparo de superfície mais cuidadoso;
- **limpeza química da superfície (desengraxe):** a limpeza da superfície para retirada de óleos e ou graxas pode ser feita com soluções alcalinas contendo emulsificantes com pH entre 11 e 12, podendo ser aplicada por imersão, aspersão ou escovamento. Após a limpeza, a superfície deve ser submetida à lavagem com água morna e seca. A limpeza também pode ser feita por meio de solventes orgânicos, porém, seguida de lavagem com água morna e secagem. Limpeza com solução de amônia, também, pode ser utilizada. Neste caso, também, é imprescindível a lavagem com água morna (AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION, 1998);
- **fosfatização:** sem dúvida alguma, a fosfatização é um dos pré-tratamentos mais eficientes para promover a aderência de esquemas de pintura em superfícies de AZIQU (HARE, 1988; LANGILL, 1999), porém requer instalações industriais

adequadas. Além disto, dependendo das dimensões e da complexidade geométrica das estruturas, só pode ser feita em linhas industriais de pintura. Sempre que camadas de zinco forem submetidas a processo de fosfatização, a cromatização do revestimento de zinco deve ser terminantemente abolida, pois causa sérios problemas de contaminação nas linhas de fosfatização. No entanto, não é um método adequado para ser aplicado em campo e nem quando a tinta for rica em zinco (AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION, 1998).

Além dos pré-tratamentos citados, **a aplicação de tintas de aderência** é uma prática muito difundida: existe no mercado uma série de tintas especialmente desenvolvidas tanto para passivar a superfície como para promover a aderência de tintas sobre a superfície zincada. As mais conhecidas são: *wash primer* (tinta que contém resina de polivinilbutiral, cromato de zinco e ácido fosfórico) e epóxiisocianato.

2.5. Métodos utilizados para a determinação de contaminantes salinos em superfícies metálicas

A inspeção visual para determinar o grau de limpeza é um método predominantemente utilizado para verificar a presença de contaminantes na superfície metálica antes de receber acabamento com pintura. No entanto, este método não é eficaz para detectar a presença de contaminantes salinos. Assim, é de se esperar que métodos para análise química dos contaminantes na superfície sejam utilizados e desenvolvidos antes e após o preparo da superfície a ser pintada. O APÊNDICE A apresenta quatro métodos bastante utilizados nestes tipos de análises.

2.6. Ensaios de caracterização e de verificação de desempenho no estudo dos sistemas metal / tinta

Os esquemas de pintura utilizados para a proteção contra a corrosão dos metais basicamente englobam:

- os pré-tratamentos como o desengraxe, o lixamento, o jateamento, entre outros; e
- as tintas de aderência, intermediária e de acabamento aplicadas sobre o substrato obedecendo a espessuras especificadas.

O substrato a ser submetido a um esquema de pintura pode estar contaminado ou não superficialmente ou pode até mesmo ter sido submetido ou não a algum tratamento de conversão de superfície como a cromatização e a fosfatização. O conjunto substrato mais esquema de pintura constitui os sistemas metal / tinta que podem ter seus desempenhos contra a corrosão avaliados por meio de ensaios acelerados e não-acelerados de corrosão e por ensaios eletroquímicos. Além disto, as tintas constituintes destes sistemas podem ser caracterizadas na forma de película seca (espessuras, aderência ao substrato, entre outros parâmetros) antes e após o sistema ter sido submetido a algum ensaio de corrosão ou na forma líquida, para verificação de parâmetros físicos como viscosidade, massa específica, entre outros.

Nos sistemas metal / tinta nos quais existe a presença de algum revestimento inorgânico sobre o substrato, como é o caso do AZIQ pintado, o revestimento inorgânico também deve ser caracterizado. Para o revestimento de zinco, os ensaios de caracterização, no geral, são as medidas de espessura, verificação da aderência e uniformidade, entre outros.

No APÊNDICE B, encontram-se as generalidades dos ensaios de caracterização e avaliação do desempenho contra a corrosão dos sistemas metal / tinta.

TERCEIRO CAPÍTULO

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho abrangeu cinco etapas bem definidas, cada qual com um objetivo específico, a saber:

- **Etapla 1 - Etapa Piloto:** cujo objetivo foi identificar, no processo de ZIQ, as condições que maximizavam a contaminação da superfície do AZIQ com sais de cloreto;
- **Etapla 2 – Etapa de obtenção de um grande lote de chapas zincadas na condição de máxima contaminação:** nesta etapa, o objetivo foi a obtenção de um grande lote de chapas de aço-carbono zincadas na condição de máxima contaminação identificada na Etapa 1;
- **Etapla 3 – Etapa de pré-tratamento:** o objetivo desta etapa foi submeter, uma grande parte do grande lote das chapas zincadas na Etapa 2, a diferentes pré-tratamentos antes da aplicação da pintura. Por sua vez, os diferentes pré-tratamentos tiveram como objetivo verificar a eficiência da retirada dos contaminantes presentes sobre a camada de zinco;
- **Etapla 4 – Etapa da pintura das chapas zincadas:** nesta etapa, o objetivo foi a pintura de todas as chapas zincadas sem pré-tratamento (branco) e com pré-tratamento com uma demão de tinta de aderência e outra de acabamento. Estas chapas pintadas foram avaliadas na Etapa 5;
- **Etapla 5 - Avaliação dos esquemas de pintura** – o objetivo desta etapa foi identificar qual(ais) seria(m) o(s) pré-tratamento(s) mais adequado(s) para superfícies zincadas para se ter bom desempenho.

Para cada uma dessas etapas, foi necessária a condução de uma série de exames, ensaios e análises, para caracterizar adequadamente a superfície das chapas e acompanhar a evolução dos esquemas de pintura durante os ensaios de desempenho. A Tabela 3.1 indica os exames, ensaios e análises realizados em cada uma das etapas.

Tabela 3.1 – Exames, ensaios e análises realizados nas etapas de 1 a 5.

Exames, ensaios e análises	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4	Etapas 5
Análises químicas quantitativas (do substrato utilizado)	x	x	-	-	-
Exame da superfície por MEV	x	x	x	-	-
Exame metalográfico da camada de zinco	-	x		-	-
Análise química qualitativa e semiquantitativa por EDS (no MEV) para caracterização de superfícies	x	x	x	-	-
Difração de raios X para caracterização de superfícies	-	x	x	-	-
Determinação do teor de cloretos – método de extração com água em ebulição	x	x	x	-	-
Determinação da rugosidade	-	-	x	-	-
Espessura da camada de zinco	-	x	-	-	-
Aderência da camada de zinco	-	x	-	-	-
Uniformidade da camada de zinco	-	x	-	-	-
Espessura da camada de tinta	-	-	-	x	-
Ensaio acelerados e não-acelerados de corrosão	-	-	-	-	x
Aderência da camada de tinta	-	-	-	x	x
Grau de empolamento	-	-	-	-	x
Ensaio eletroquímico	-	x	x	-	x

Com o objetivo de tornar mais clara a compreensão, o presente capítulo será apresentado da seguinte maneira:

- descrição do substrato utilizado;
- descrição das etapas 1, 2, 3, 4 e 5;
- descrição dos exames, ensaios e análises de caracterização e de acompanhamento dos ensaios de desempenho;

- descrição dos ensaios eletroquímicos: apesar de alguns destes ensaios terem os mesmos objetivos dos demais (caracterizar e acompanhar o desempenho), estes serão apresentados separadamente.

3.1. Substrato – composição química e preparação das chapas de aço-carbono para receberem o revestimento de zinco

As chapas de aço-carbono⁵, de dimensões de 100 mm x 150 mm x 4 mm, utilizadas neste trabalho para serem zincadas, foram obtidas de uma única chapa maior. Uma amostra desta chapa maior foi analisada pelo método da combustão (para determinar o teor de carbono) e por espectrometria de emissão óptica (para determinação de outros elementos). Os resultados obtidos, nestas análises, estão apresentados na Tabela 3.2. De acordo com os resultados apresentados nesta tabela, o aço-carbono foi classificado como aço-carbono COPANT (Comissão Pan-Americana de Normas Técnicas) 1020.

Apesar de saber que nos processos industriais dos prestadores de serviço que aplicam o revestimento de zinco sempre existe uma etapa de pré-tratamento como desengraxe e decapagem, as chapas de aço-carbono foram lixadas manualmente para a remoção de óxidos de ferro superficiais (com lixa de granulometria 180) e tiveram suas rebarbas retiradas mecanicamente (com lixa de granulometria 80, numa lixadeira), antes de serem encaminhadas aos prestadores de serviço de zincagem. Além disto, um furo com diâmetro de aproximadamente 6 mm foi feito nas chapas e sua disposição foi conforme a mostrada na Figura 3.1. Este trabalho foi executado em cerca de 650 chapas.

⁵ Na Etapa Piloto, foi utilizada uma pequena quantidade de chapas de aço-carbono com composição química diferente, conforme será mencionado no item 3.2.

Tabela 3.2 – Composição química do aço-carbono utilizado no trabalho.

Elemento	Porcentagem em massa (%)
Carbono	$0,200 \pm 0,010$
Silício	$0,260 \pm 0,010$
Manganês	$0,560 \pm 0,010$
Fósforo	$0,0180 \pm 0,0010$
Enxofre	$0,0050 \pm 0,0010$
Cromo	$0,0340 \pm 0,0010$
Níquel	$0,0170 \pm 0,0010$
Molibdênio	$0,0060 \pm 0,0010$
Alumínio	$0,030 \pm 0,010$

Figura 3.1 – Representação esquemática do aspecto das chapas de aço-carbono utilizadas.

3.2. Etapa 1 – Etapa Piloto: zincagem de chapas para a identificação da condição que maximiza a contaminação da superfície do AZIQ no processo de ZIQ

Chapas de aço-carbono, preparadas segundo o procedimento descrito no item 3.1, foram revestidas em cinco prestadores de serviço de ZIQ. Estes prestadores foram identificados como A, B, C, D e E. Dez chapas foram revestidas em cada prestador de serviço. É importante mencionar que a composição química do substrato de aço-carbono das chapas revestidas nos prestadores de serviço D e E foi diferente do substrato apresentado em 3.1, que foi utilizado nos prestadores A, B e C.

Antes da zincagem das chapas na Etapa Piloto, foram feitas visitas aos prestadores de serviço para que as suas práticas de processo fossem observadas (exceto para os dois prestadores D e E, entretanto, informações sobre os parâmetros de seu processo industrial foram solicitadas). Em todos os prestadores de serviço, o processo industrial possuía todas as etapas ilustradas na Figura 2.5.

Para os prestadores A, B e C observou-se que:

- antes das chapas saírem do tanque de zinco fundido, os resíduos presentes na superfície dos banhos (“terra de zinco”) eram retirados, prática esta altamente recomendável para evitar contaminação superficial do revestimento;
- após a retirada da “terra de zinco” da superfície dos banhos de zinco, as chapas já revestidas eram elevadas e ao mesmo tempo lançava-se, tanto sobre o banho quanto sobre as chapas, sal de cloreto de amônio (NH_4Cl) com o objetivo de retirar o excesso do revestimento de zinco. O NH_4Cl fornece uma maior fluidez ao zinco fundido e assim o excesso do revestimento, ainda fundido, pode escorrer mais facilmente garantindo deste modo um acabamento desejável. A Figura 2.7, já apresentada, mostra esta operação. Os fumos liberados, muito provavelmente, são devidos à decomposição do sal jogado, pois a cerca de 327°C este sal decompõe-se em gás amônia (NH_3) e gás clorídrico (HCl);
- a cromatização das peças na etapa final do processo é prática comum. Os prestadores informaram que somente sob o requerimento de seus clientes é que esta prática não é executada.

Na Etapa Piloto, durante a zincagem das chapas nos cinco prestadores de serviço, solicitou-se que metade das chapas recebesse o sal de fluxo (NH_4Cl) lançado durante a saída das peças do banho, chapas estas que foram identificadas como CF (Com fluxo). A outra metade não recebeu sal de fluxo durante a retirada do banho e esta foi identificada como SF (Sem fluxo). Este procedimento não foi o adotado nos prestadores de serviço D e E, cujas chapas foram revestidas somente na condição CF. Para os dois casos (CF e SF), foi solicitado que as chapas não fossem cromatizadas, pois, nas etapas posteriores do trabalho, após a determinação da condição que mais contaminava com cloretos a superfície do zinco, seriam obtidos lotes cromatizados e não-cromatizados.

Como as chapas não possuíam óleos, gorduras ou óxidos superficiais, para todos os prestadores de serviço, o tempo de desengraxe e decapagem foi de cerca de 2 min e 1 min, respectivamente. O tempo da imersão das chapas na solução fluxante foi de 1 min e estas foram deixadas secar por cerca de 5 min a 10 min antes de entrarem no banho de zinco. A zincagem, propriamente dita, teve uma duração de aproximadamente 30 s a 45 s. É importante mencionar que as características do processo de zincagem apresentadas no item 2.3.1 são as mesmas, como por exemplo, temperatura e composição dos banhos, concentração de sais, entre outros. A Figura 3.2 mostra as chapas sendo processadas para receberem o revestimento de zinco em dois dos cinco prestadores.

Figura 3.2 – Chapas sendo revestidas em dois prestadores de serviço de zincagem.

A Figura 3.3 apresenta o aspecto das chapas obtidas nos cinco prestadores de serviço na condição CF.

Como análises preliminares das chapas obtidas nesta Etapa Piloto, corpos-de-prova retirados de uma das cinco chapas obtidas na condição SF e CF, nos prestadores de serviço A e B, foram submetidos à microanálise química qualitativa por espectrometria de dispersão de energia (EDS) num microscópio eletrônico de varredura (MEV) segundo procedimentos descritos no item 3.7.1 para verificar qualitativamente a presença do elemento cloro em suas superfícies. Além disto, três dos corpos-de-prova obtidos nos prestadores de serviço A, B e C nas condições SF e CF e nos prestadores D e E na condição CF tiveram os teores de cloretos determinados individualmente em suas superfícies segundo o procedimento descrito no item 3.7.3. Com os resultados destas análises, seria possível identificar as condições, no processo de ZIQ, nas quais as superfícies das chapas de AZIQ

sofrieriam maior contaminação com cloretos para que posteriormente, na Etapa 2, um grande lote de chapas fosse zincado.

Figura 3.3 – Aspecto das chapas de AZIQ obtidas nos prestadores de serviço A, B, C, D e E (condição CF).

3.3. Etapa 2 - Zincagem das chapas de aço-carbono na condição de máxima contaminação superficial com cloretos determinada na Etapa 1 (Etapa Piloto)

Após a determinação da condição que mais contaminava a superfície do zinco com resíduos de cloretos na **Etapa Piloto** (item 3.2), um lote com 600 chapas de aço-carbono foi zincado num único prestador de serviço (prestador C) de ZIQ. Neste caso, conforme será descrito e justificado posteriormente em resultados e discussões, todas as chapas foram zincadas na condição CF, sendo que metade destas (300) foram cromatizadas (CR) e a outra metade não (NCR). O tempo de imersão das chapas do lote CR, na solução de cromatização foi de 10 s. A Figura 3.4 apresenta o aspecto de uma chapa do lote CR e de uma do NCR, obtido na Etapa 2.

Figura 3.4 – Aspecto das chapas zincadas na condição de máxima contaminação superficial com cloretos, definida na Etapa 1 (Etapa Piloto). (a): CR (cromatizado) e (b): NCR (não-cromatizado).

3.4. Etapa 3 - Pré-tratamentos para pintura das chapas zincadas na Etapa 2

No total, quatro pré-tratamentos para pintura foram executados tanto nas chapas do lote CR, quanto nas do lote NCR. Como referência, as tintas utilizadas neste trabalho, também foram aplicadas diretamente sobre as chapas que não receberam pré-tratamento. A Tabela 3.3 apresenta a descrição sucinta destes pré-tratamentos e a nomenclatura utilizada para identificá-los, que também foi utilizado para identificar os diferentes esquemas de pintura deste trabalho.

A descrição detalhada de cada um dos pré-tratamentos listados na Tabela 3.3, é dada nos itens 3.4.1 a 3.4.4 a seguir.

3.4.1. Desengraxe com solvente orgânico

Passou-se com movimentos circulares, pelo menos três vezes, panos de algodão limpos embebidos em xileno, solvente este que foi utilizado para a diluição das tintas utilizadas neste estudo. Este solvente estava limpo e isento de contaminantes.

Após a evaporação do solvente, aplicou-se a tinta de aderência do esquema de pintura.

Tabela 3.3 – Relação dos pré-tratamentos de pintura.

Nomenclatura	Descrição	Descrição do pré-tratamento
CR – B	Cromatizado branco	Branco: sem a execução de pré-tratamento
NCR – B	Não-cromatizado branco	
CR – D	Cromatizado desengraxado	Desengraxe com solvente orgânico
NCR – D	Não-cromatizado desengraxado	
CR – H	Cromatizado hidrojateado	Hidrojateamento a alta pressão
NCR – H	Não-cromatizado hidrojateado	
CR – J	Cromatizado jateado	Jateamento abrasivo ligeiro com microesfera de vidro
NCR – J	Não-cromatizado jateado	
CR – M	Cromatizado ação mecânica	Ação mecânica com lado abrasivo da esponja doméstica utilizada, Scotch-Brite® MR e água destilada quente
NCR – M	Não-cromatizado ação mecânica	

3.4.2. Hidrojateamento a alta pressão

Inicialmente, recolheu-se uma amostra da água utilizada no dia do hidrojateamento para determinação do teor de cloretos. O resultado médio da análise, realizada segundo procedimento descrito no item 3.7.3 (UV-Vis), em triplicata, foi de 4,54 ppm, com desvio padrão de 0,04 ppm. O valor do pH da água de hidrojateamento utilizada foi de 7.5. Considera-se que o teor de cloreto de 4,5 ppm, nesta água, teria uma contribuição quase que nula na contaminação das chapas de AZIQ.

O hidrojateamento foi realizado, nas dependências do laboratório onde este estudo foi conduzido, por uma empresa especializada neste tipo de serviço. O hidrojateamento foi realizado utilizando-se pressão de cerca de 103,4 MPa (cerca de 1034 bar, ou 15000 psi). Esta operação foi feita de tal forma que não afetasse a integridade do revestimento de zinco. Para isto, evitou-se direcionar por muito tempo o bico da pistola num mesmo ponto. A limpeza foi executada de forma contínua, sem repasses. A distância entre a pistola de hidrojateamento e as chapas foi de cerca de 15 cm. A Figura 3.5 mostra a execução deste pré-tratamento.

Figura 3.5 – Execução do hidrojateamento a alta pressão.

É importante mencionar que, neste caso, o pré-tratamento foi executado em todas as chapas que seriam necessários no trabalho, isto porque, não seria possível dispor do prestador de serviço para executar o pré-tratamento nas chapas em diversas etapas. Assim, imediatamente após a execução deste, as chapas foram secas com ar quente por meio de um secador. As que receberiam as tintas do esquema de pintura, após completa evaporação da água do pré-tratamento, foram imediatamente pintadas com a tinta de aderência (descrição do procedimento de pintura no item 3.5). As outras chapas foram acondicionadas em local seco e as que seriam submetidas à análise EDS em MEV ou aos ensaios eletroquímicos foram acondicionadas em dessecador.

Para confirmar se este pré-tratamento de pintura não exerceria influência na rugosidade das chapas, a rugosidade de algumas delas foram medidas (item 3.7.4) antes e após a realização do hidrojateamento.

3.4.3. Jateamento abrasivo leveiro (*sweep blasting*)

Antes da execução deste pré-tratamento nas chapas, passou-se, pelo menos três vezes, panos de algodão limpos embebidos em xileno, solvente este que foi utilizado para a diluição das tintas utilizadas neste estudo. Este solvente estava limpo e isento de contaminantes.

Em seguida, efetuou-se o jateamento abrasivo leveiro, utilizando como abrasivo microesfera de vidro, com granulometria de 200 μm , dureza entre 5 a 7 na escala Mohs (sendo a dureza do zinco, nesta escala, de 2,5), com uma pressão de aproximadamente 700 kPa (100 psi), num ângulo de incidência do abrasivo de aproximadamente 30° a 45°. O equipamento utilizado foi o da marca TECJATO, modelo 71.

A microesfera de vidro foi escolhida como abrasivo por ser um material inerte e por proporcionar à superfície do zinco somente uma limpeza, não interferindo deste modo significativamente na rugosidade de sua superfície, visto que os outros tratamentos não iriam interferir neste parâmetro superficial.

Para confirmar se este pré-tratamento não exerceria influência na rugosidade das chapas, a rugosidade de algumas delas foram medidas (item 3.7.4) antes e após a realização do jateamento abrasivo ligeiro.

Após a execução do pré-tratamento, removeu-se o pó (resíduo do abrasivo) de sua superfície por dois métodos:

- com pincel ou;
- com ar comprimido isento de contaminação com óleo, seguido da imersão dos mesmos em acetona, esfregando-se sua superfícies com escova de nylon.

Neste trabalho, inicialmente a remoção do pó produzido foi feita com pincel, entretanto devido aos resultados não-satisfatórios obtidos com este procedimento nos ensaios de desempenho contra a corrosão, decidiu-se executar a remoção do pó pelo segundo método. Assim, esperava-se verificar a influência da eficiência de remoção do pó no desempenho contra a corrosão.

3.4.4. Ação mecânica com esponja abrasiva e água quente

As chapas foram lavadas com água destilada quente (60°C) – grau analítico tipo 3, segundo a norma ISO 3696 (ISO, 1987)⁶ – com o auxílio do lado abrasivo de uma esponja de utilização doméstica Scotch-Brite[®] MR, fazendo-se manualmente, movimentos circulares por toda sua superfície. Os movimentos circulares varreram as superfícies das chapas por cinco vezes. Em seguida, as chapas foram secas com ar quente, seguido de desengraxe com o mesmo solvente utilizado para a diluição das tintas utilizadas neste estudo. Após a evaporação do solvente, aplicou-se a tinta de aderência do esquema de pintura.

A esponja utilizada foi aquela mostrada na Figura 3.6, sendo que, a parte mais abrasiva desta (verde) foi utilizada no pré-tratamento, conforme já mencionado.

⁶ Segundo a norma referenciada, o pH desta água deve estar entre 5,0 e 7,5 (sendo que o valor medido foi de 6,0) e a condutividade deve ser no máximo 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (sendo que o valor medido foi de 4,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Figura 3.6 – Esponja utilizada no pré-tratamento de ação mecânica. O lado verde corresponde à face abrasiva da esponja.

3.4.5. Aspecto das chapas após execução dos pré-tratamentos de pintura

A Figura 3.7 apresenta o aspecto da superfície das chapas após execução dos pré-tratamentos de pintura.

3.5. Etapa 4 - Aplicação das tintas sobre as chapas preparadas na Etapa 3

Dois tipos de tinta foram utilizados neste trabalho, sendo um de aderência e outro de acabamento. O critério para a escolha das tintas levou em consideração tanto as tintas que são mais utilizadas no mercado, quanto suas adequações para serem utilizadas num esquema de pintura para ser aplicado sobre o AZIQ.

Após a execução dos pré-tratamentos (item 3.4), as chapas foram imediatamente pintadas (com pistola de pulverização convencional) com a tinta de aderência e, após a cura desta (segundo orientações do fabricante), foram pintadas com a tinta de acabamento. O tempo mínimo estabelecido para a cura da tinta de acabamento foi de 10 dias.

O esquema de pintura escolhido compreendia:

- com e sem pré-tratamento (descrito no item 3.4);
- uma demão da tinta de aderência com uma espessura local da película seca variando entre 15 μm a 35 μm ;
- uma demão da tinta de acabamento com espessura da película seca local entre 40 μm a 60 μm .

Figura 3.7 – Aspecto das chapas após a execução dos pré-tratamentos para pintura.

Como as faixas de espessura apresentadas não eram estreitas, foi necessário o agrupamento das chapas pintadas que possuíam espessuras semelhantes para que fossem submetidas a um mesmo tipo de ensaio, principalmente, as que seriam submetidos aos ensaios de desempenho contra a corrosão.

É importante mencionar que antes da aplicação das tintas, os valores de espessura do revestimento de zinco já eram conhecidos e foram obtidos em onze pontos, usando a máscara apresentada na Figura 3.12 do item 3.7.4, segundo o procedimento cujo princípio de medida é descrito no APÊNDICE B, item B.2.2. Após aplicação e cura da tinta de aderência, seguiu-se o mesmo procedimento que foi repetido após aplicação e cura da tinta de acabamento. Deste modo, foi possível obter-se os valores de espessura do revestimento de zinco e das tintas de aderência e acabamento aplicadas em cada uma das chapas.

A tinta de aderência utilizada foi a da marca Sumaré – tipo Sumadur SP 530. Está é uma tinta epoxídica isocianato bicomponente que contém como solvente, cetonas de alta taxa de evaporação e é recomendada para ser utilizada como tinta de aderência sobre o AZIQ ou em outras superfícies metálicas não-ferrosas. Escolheu-se, para esta tinta, a cor vermelha.

Já a tinta de acabamento utilizada foi a da marca Sumaré – tipo Sumadur 198 - II. Esta é uma tinta epoxídica bicomponente, curada com poliamida, contendo como solventes, compostos orgânicos a base de glicóis e compostos aromáticos que apresentam baixa taxa de evaporação. Esta tinta é recomendada para ser utilizada como uma tinta intermediária em esquemas de pintura (mas neste trabalho, esta tinta foi utilizada como tinta de acabamento). Escolheu-se, para esta tinta, a cor branca.

As duas tintas foram analisadas e atenderam aos parâmetros especificados pelo fabricante.

A Figura 3.8 mostra o aspecto das chapas pintadas com a tinta de aderência e de acabamento. Nesta (Figura 3.8b), é possível verificar que cuidados foram tomados para a proteção das bordas e do furo que foi utilizado para ser fixado no suporte utilizado no processo de zincagem.

Figura 3.8 – Aspecto das chapas pintadas com a tinta de aderência (a) e de acabamento (b).

3.6. Etapa 5 – Ensaios de desempenho

Para verificação do desempenho dos diferentes esquemas de pintura (pré-tratamento + tinta de aderência + tinta de acabamento), corpos-de-prova representativos das chapas preparadas na Etapa 4 foram submetidos a ensaios acelerados e não-acelerados de corrosão, a saber: ensaio de exposição à umidade saturada, ensaio de imersão em água destilada e ensaio de exposição a atmosfera natural.

3.6.1. Exposição à umidade saturada

O ensaio foi conduzido em uma câmara de umidade saturada marca Equilam, modelo KEUM (Figura 3.9). As dimensões da câmara bem como as condições do ensaio – umidade relativa de 100% e temperatura de $(40 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ – obedeceram aquelas recomendadas pela NBR 8095 (ABNT, 1983). Nove corpos-de-prova de cada um dos diferentes esquemas de pintura foram colocados em suporte, inclinados e separados entre si por uma distância de 5 cm. O tempo total de ensaio de exposição à umidade saturada foi 1344 h (cerca de 55 dias) e foi acompanhada pelos seguintes ensaios: verificação da aderência (item 3.7.5.1.) da camada de tinta por corte em X e por tração antes e após o ensaio e avaliações visuais para a quantificação das bolhas (grau de empolamento) a cada 168 h (7 dias), segundo o procedimento descrito no item 3.7.5.2.

Figura 3.9 – Câmara de umidade saturada.

3.6.2. Imersão em água destilada

O ensaio foi realizado imergindo-se nove corpos-de-prova de cada esquema de pintura em água destilada, à 25°C, em suportes iguais aos utilizados no ensaio de exposição à umidade saturada. A Figura 3.10 mostra a disposição dos corpos-de-prova no recipiente no qual os corpos-de-prova foram imersos. Nesta, é possível verificar que cerca de 30% da área não ficava submersa, com o objetivo de ser utilizada como referência. O ensaio teve a mesma duração do anterior, com a realização dos mesmos ensaios de acompanhamento (verificação da aderência da camada de tinta por corte em X e por tração antes e após do ensaio e avaliações visuais para quantificação de bolhas - grau de empolamento - a cada 168 h).

Figura 3.10 – Ensaio de imersão em água destilada.

3.6.3. Ensaio não-acelerado de corrosão

Em triplicata, corpos-de-prova foram instalados, durante um ano, em painéis de ensaio com a superfície voltada para o norte geográfico, inclinados em 30° com relação ao plano horizontal. Os corpos-de-prova foram instalados em duas estações de ensaio, a saber:

- CEPEL – UFRJ, na cidade do Rio de Janeiro que possui uma atmosfera especial urbana-marinha, devido ao fato de estar localizada próxima do mar e de uma região de mangue;
- Cubatão (na empresa COSIPA), no estado de São Paulo, que possui uma atmosfera industrial.

Em ambas as estações de ensaio foram determinadas as taxas de corrosão do zinco e do aço-carbono, segundo a norma ISO 9226 (ISO, 1992a), após exposição de corpos-de-prova (chapas em triplicata com dimensões de 10 cm x 15 cm x 5 mm) por um período de um ano, com o objetivo de classificar a corrosividade destas para ambos os metais, segundo a norma ISO 9223 (ISO, 1992b) (corrosividade muito baixa, baixa, média, alta e muito alta).

A taxa de corrosão dos corpos-de-prova foi calculada a partir da sua perda de massa causada por corrosão generalizada devido à exposição dos mesmos nas diferentes estações de ensaio. Resumidamente, a perda de massa por corrosão (generalizada) foi obtida por meio da diferença da massa inicial de um corpo-de-prova e sua massa final após o período de exposição, obtida em balança com resolução de 0,0001 g.

Como a determinação da massa final deve levar em consideração a solubilidade dos produtos de corrosão formados, para ambos os metais, foi necessária a execução de decapagem para a remoção dos mesmos, pois não eram solúveis. No caso do zinco, a solução de decapagem utilizada foi a base de sal de cromo (200 g/L CrO_3 a 80°C). No caso do aço-carbono, a solução de decapagem foi a de Clark (20 g de Sb_2O_3 e 50 g de SnCl_2 dissolvidos em HCl concentrado, utilizada a temperatura ambiente).

A Tabela 3.4 apresenta as taxas de corrosão dos metais, após exposição por um ano nas estações de ensaio de corrosão atmosférica citadas e suas respectivas corrosividades. Desta, é possível verificar que, segundo a norma ISO 9223

(ISO, 1992b), em relação ao zinco, a corrosividade das duas atmosferas é a mesma (C4), porém em relação ao aço-carbono a corrosividade da Estação do CEPEL é C3 e da Estação da COSIPA é C4. Cabe ressaltar que apesar da classificação diferenciada, o aço-carbono apresentou taxas de corrosão muito próximas nas duas estações.

A Figura 3.11 mostra as estações de ensaio de corrosão atmosférica do CEPEL e da COSIPA.

Tabela 3.4 – Taxa de corrosão do zinco e do aço-carbono expostos a estação de corrosão atmosférica da COSIPA e do CEPEL e suas respectivas corrosividades, segundo a norma ISO 9223.

Estação	Metal	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)		Corrosividade ISO (1992)
		Média	Desvio padrão	
CEPEL	Fe	49,30**	0,15	C3 (média)
	Zn	2,64*	0,01	
COSIPA	Fe	52,08*	0,39	C4 (alta)
	Zn	2,45*	0,35	

* Média de duas determinações

** Média de três determinações

FONTE: ISO (1992b)

Figura 3.11 – Estações de ensaio de corrosão atmosférica.

3.7. Exames, ensaios e análises de caracterização e de acompanhamento dos ensaios de desempenho

A seguir, serão descritos todos os exames, ensaios e análises realizados tanto para caracterização da superfície das diferentes amostras, quanto para a caracterização do revestimento de zinco e da camada de tinta, além dos ensaios de acompanhamento dos ensaios de desempenho contra a corrosão.

3.7.1. MEV e EDS: análises morfológicas, microestruturais e químicas (qualitativas e semiquantitativas)

Neste trabalho, as análises por EDS foram executadas superficialmente ou em seções transversais com auxílio de dois MEV, ambos da marca JEOL, modelos JSM 5200 e JSM 6300, com voltagem de aceleração de 15 kV. Para as análises superficiais, corpos-de-prova com dimensões 1 cm x 1 cm foram utilizados. Para análises das seções transversais, corpos-de-prova foram embutidos a quente, com resina epóxi numa embutidora da marca AROTEC (modelo PRE-30).

Estas análises foram realizadas em corpos-de-prova obtidos das diferentes chapas zincadas na Etapa 1 (Etapa Piloto), em corpos-de-prova de chapas zincadas na Etapa 2 (grande lote de chapas zincadas na condição de maior contaminação com cloreto) e em corpos-de-prova das chapas da Etapa 3 (submetidas aos diferentes pré-tratamentos para pintura).

No MEV, imagens foram obtidas com diversas ampliações, com ou sem ataque químico. O ataque químico foi realizado somente para observar a microestrutura da seção transversal de um corpo-de-prova de AZIQ obtido de uma chapa zincada na Etapa 2. Neste caso, a solução de ataque foi Nital 2%.

No MEV, para a amostra de AZIQ jateada (Etapa 3), conforme será justificado no quarto capítulo (item 4.3.2), foi necessário realizar microanálise sob a forma de imagens de raios X (mapeamento de elementos por EDS), empregando-se uma tensão de 12 kV, com tempo de aquisição de 45 minutos, com o objetivo de obter a distribuição do elemento silício na mesma, além dos elementos zinco e oxigênio.

3.7.2. Difração de raios X (DRX)

As superfícies de corpos-de-prova retirados das amostras das chapas zincadas sem pré-tratamento (Etapa 2) e com os diferentes pré-tratamentos (Etapa 3) foram submetidas à análise qualitativa por difração de raios X. Difractogramas foram obtidos num equipamento da marca Rigaku, modelo RINT 2000, operando a 40 kV-20 mA, equipado com uma fonte de cobre ($K\alpha$). A velocidade de varredura angular foi de 0,5°/min, numa faixa de varredura de 2° a 90° (escala 2 θ). Os

difratogramas de raios X foram obtidos diretamente sobre corpos-de-prova extraídos de cada amostra.

3.7.3. Determinação do teor de cloretos: método de extração em água ebulição

Este ensaio foi realizado com corpos-de-prova de chapas zincadas na Etapa 1 (Etapa Piloto), na Etapa 2 (grande lote de chapas zincadas na condição de máxima contaminação) e na Etapa 3 (chapas submetidas aos diferentes pré-tratamentos para pintura).

Neste método, os corpos-de-prova foram imersos em béquer de 5 L, preenchido com até 4 L de água deionizada – grau analítico do tipo 3, segundo a norma ISO 3696 (ISO, 1987)⁷ – em ebulição, juntamente com esferas de vidro isentas de contaminação. Antes da imersão, a água do béquer já se encontrava previamente em ebulição por 10 min.

O tempo de extração foi de 60 min. Em seguida, os corpos-de-prova foram retirados e lavados cuidadosamente com água deionizada quente, sendo a água de lavagem recolhida para o béquer de ensaio. Depois, evaporou-se a água do béquer para 250 mL e deixou-se o extrato esfriar. Em seguida transferiu-se os 250 mL para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se o volume com água deionizada. As soluções foram analisadas pelo método de espectrometria na região do ultravioleta visível (UV-Vis), num espectrômetro da marca Shimadzu, modelo UV-1203. Duas curvas de calibração foram utilizadas para a determinação do teor de cloreto no extrato aquoso:

- a primeira baseava-se num método colorimétrico, utilizando a reação de deslocamento com tiocianato de mercúrio II na presença de ferro III, com leituras de absorbância em comprimento de onda de 460 nm;

⁷ Segundo a norma referenciada, o pH desta água deve estar entre 5,0 a 7,5 (sendo que o valor de pH medido foi 7,2) e a condutividade deve ser no máximo de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (sendo que o valor medido foi de 1,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

- a segunda baseava-se em método turbidimétrico (método de precipitação de cloreto com nitrato de prata), com leituras de absorbância em comprimento de onda de 360 nm.

Para ambas as curvas, o limite de detecção da análise foi de 0,5 mg/L (0,5 ppm) de cloreto.

Conhecido o valor da área total ensaiada em cm^2 (para um corpo-de-prova esta ficou em torno de 330 cm^2), o resultado foi convertido em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de cloreto por meio da seguinte expressão:

$$\text{Teor de Cl } (\mu\text{g}/\text{cm}^2) = (\text{ppm}_{\text{Cl}} \times k) / (A)$$

Sendo:

ppm_{Cl} = concentração de cloreto determinada no extrato aquoso em ppm

A = área total ensaiada em cm^2

$k = 500$, uma constante referente ao volume final do extrato aquoso que foi condicionado num balão volumétrico de 500 mL

Assim, para determinações individuais dos teores de cloretos nos corpos-de-prova, o limite mínimo de detecção foi de $0,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, considerando o limite mínimo de detecção da análise UV-Vis e a área individual citada. O limite de detecção mínimo pode ser melhorado aumentando-se a área ensaiada (aumentando-se o número de corpos-de-prova).

Nas chapas zincadas submetidas aos diferentes pré-tratamentos, nas determinações individuais por corpo-de-prova, nem sempre foi possível detectar o teor de cloretos devido ao baixo nível de contaminação com cloreto de alguns deles. Nestes casos, as análises dos extratos aquosos foram executadas com três corpos-de-prova (ao invés de um). Assim, no cálculo do teor de cloreto, considerou-se a soma das áreas dos três corpos-de-prova. Isto foi feito em duplicata.

3.7.4. Ensaios de caracterização do revestimento de zinco obtido na Etapa 2 e em revestimentos de zinco submetidos a alguns pré-tratamentos de pintura (Etapa 3)

Além dos ensaios descritos nos itens 3.7.1, 3.7.2 e 3.7.3, o revestimento de zinco das chapas obtidas na Etapa 2 (na condição de máxima contaminação - item 3.3) foram caracterizados segundo os ensaios descritos a seguir:

- **medição da espessura**, pelo método magnético (ver APÊNDICE B, item B.2.2) utilizando-se um medidor de espessura da marca HELMUT FISCHER GMBH calibrado com padrão de medição, modelo DUALSCOPE MP40. Adotou-se o procedimento da realização das medidas nas duas faces de todas as 600 chapas em 11 pontos utilizando-se uma máscara (Figura 3.12). Em cada ponto, foram feitas três medições e o valor da espessura, neste ponto, foi a média destas;
- **verificação da aderência pelo método do martelo basculante**, segundo a NBR 7398 (1990a), cujo princípio do método está descrito no Apêndice B, item B.3.1. O ensaio foi realizado em três corpos-de-prova, sendo dois do lote NCR e um do lote CR. A utilização de corpos-de-prova do tipo CR ou NCR não influenciaria nos resultados obtidos;
- **verificação da uniformidade**, segundo a NBR 7400 (ABNT, 1990b), cujo princípio do método está descrito no APÊNDICE B, item B.3.2. O ensaio foi executado até dez imersões na solução de sulfato de cobre e em três corpos-de-prova, sendo dois do lote NCR e um do lote CR. O resultado é considerado satisfatório se o revestimento resistir a pelo menos seis imersões sem apresentar depósito aderente de cobre.

Figura 3.12 – Esquematização da máscara utilizada para as medidas de espessura.

Finalmente, a rugosidade da superfície dos revestimentos de zinco foi medida antes e após ser submetida ao hidrojateamento e ao jateamento com esferas de vidro (ver Etapa 3 – item 3.4), com o objetivo de verificar se estes pré-tratamentos afetavam de maneira significativa a rugosidade da superfície do zinco. Esta medida foi executada com um rugosímetro da marca Mitutoyo, modelo SJ, num caminho

2,5 cm em doze corpos-de-prova do lote CR e em dez do NCR, sendo que metade destes para cada pré-tratamento (hidrojateamento e jateamento). Dentro da extensão de 2,5 cm, o equipamento executou cinco medidas, sendo que o resultado obtido foi a média destas medidas (rugosidade superficial $Ra_{cut\ off\ 2,5 \times 5}$).

3.7.5. Ensaios de caracterização e de acompanhamento dos ensaios de desempenho dos diferentes esquemas de pintura

A aderência das tintas foi verificada por dois métodos: corte em X e por tração, sendo avaliada antes e após os ensaios de desempenho contra a corrosão (imersão em água destilada, exposição em câmara umidade saturada e ensaio não-acelerado de corrosão em campo). Além da aderência, durante os ensaios de desempenho, foi realizada exame visual para quantificação das bolhas (grau de empolamento) a cada sete dias. A seguir, estes três ensaios estão descritos.

3.7.5.1. Ensaios de aderência da película de tinta

Conforme já mencionado, a aderência das camadas de tinta foi verificada por meio dos métodos: corte em X e por tração baseados, respectivamente, na NBR 11003 (ABNT, 1987) e ISO 4624 (ISO, 2002).

No ensaio **de aderência por corte em X**, os corpos-de-prova pintados eram mantidos previamente numa sala climatizada à temperatura de 25°C. Após atingir a temperatura da sala, suas películas de tinta eram cortadas por meio de um estilete, na forma de **X**, sendo que o corte atingia o substrato metálico. Logo em seguida, uma fita semitransparente e filamentosa, de 25 mm de largura, marca 3M, modelo 880 Scotch, com adesividade de 618 N/m, era aplicada sobre a superfície com o corte em X. Em seguida, a fita era puxada paralelamente sobre si mesma (como mostra a Figura 3.13), com velocidade de remoção de 1 cm/s. A avaliação da aderência era feita medindo-se o destacamento da tinta ao longo das incisões (destacamento em **X**, grau X) e o destacamento nas intersecções (destacamento em **Y**, grau Y), conforme ilustrado na Figura 3.14 (ALMEIDA, 2003). Os valores dos graus X e Y eram atribuídos segundo os padrões visuais mostrados na Figuras 3.15.

Figura 3.13 – Remoção da fita adesiva no ensaio de verificação da aderência com corte em X.

Figura 3.14 – Exemplificação de uma aderência X_1Y_3 .
FONTE: ABNT (1987)

No ensaio de **aderência por tração**, sobre os corpos-de-prova eram fixados dispositivos circulares de superfície plana (com diâmetro de 20 mm) por meio de uma cola adesiva de uso industrial (Figura 3.16a). Antes da fixação do dispositivo circular, as superfícies dos corpos-de-prova pintados, nos locais de fixação, eram levemente lixadas com lixa d'água de granulometria 80 para garantir uma melhor aderência da cola adesiva. Após a fixação do dispositivo circular, o sistema era deixado em repouso para a completa cura da cola.

Figura 3.15 – Padrões comparativos para ensaios de aderência com corte em X.
 FONTE: ABNT (1987)

Posteriormente, o dispositivo circular fixado ao corpo-de-prova, era acoplado (Figura 3.16b) a um equipamento de ensaio de aderência por tração da marca Erichsen, modelo 513. Este equipamento, por meio de um dispositivo hidráulico, tracionava a camada de tinta até o seu rompimento do substrato (falha adesiva), e o valor da força de tração era registrado no momento do rompimento em MPa. Se o rompimento ocorresse na própria camada de tinta (geralmente na tinta de aderência), o resultado era expresso como “falha coesiva” sem indicação do valor da força de tração necessária, pois isto não representava uma medida da aderência do revestimento ao substrato, mas sim a força necessária para romper a própria película

de tinta. A Figura 3.17 apresenta exemplos de corpos-de-prova que foram submetidos ao ensaio de aderência por tração e que apresentaram falhas adesiva (a) e coesiva (b) na película de tinta.

Figura 3.16 – Dispositivo circular colado em um corpo-de-prova pintado (a) e acoplamento (b) num equipamento para execução do ensaio de aderência de tinta por tração.

Figura 3.17 – Falha adesiva (a) e coesiva (b) de corpos-de-prova que foram submetidos ao ensaio de aderência por tração. Em (a), a falha adesiva ocorreu entre o substrato e a tinta de aderência. Já em (b), a falha ocorreu devido ao rompimento da própria camada da tinta de aderência.

Ambos os ensaios de aderência foram realizados em duplicata, na superfície de três diferentes corpos-de-prova, antes e após a exposição destes aos ensaios de desempenho contra a corrosão.

3.7.5.2. Exame visual para quantificação das bolhas – grau de empolamento

Nos ensaios acelerados e não-acelerados de corrosão, os corpos-de-prova foram avaliados visualmente a olho desarmado quanto ao aparecimento de bolhas (grau de empolamento) segundo critérios estabelecidos pela norma ASTM D 714 (ASTM, 1987). Os padrões referentes ao grau de empolamento desta norma são descritos como:

- 10: ausência de bolhas;
- 8F: pequena densidade de bolhas com diâmetro de até 1 mm;
- 8M: média densidade de bolhas com diâmetro de até 1 mm;
- 8MD: média-densa densidade bolhas com diâmetro de até 1 mm;
- 8D: grande densidade de bolhas com diâmetro de até 1 mm;
- 6F: pequena densidade de bolhas com diâmetro de até 3 mm;
- 6M: média densidade de bolhas com diâmetro de até 3 mm;
- 6MD: média-densa densidade bolhas com diâmetro de até 3 mm;
- 6D: grande densidade de bolhas com diâmetro de até 3 mm;
- 4F: pequena densidade de bolhas com diâmetro de até 4 mm;
- 4M: média densidade de bolhas com diâmetro de até 4 mm;
- 4MD: média-densa densidade bolhas com diâmetro de até 4 mm;
- 4D: grande densidade de bolhas com diâmetro de até 4 mm;
- 2F: pequena densidade de bolhas com diâmetro de até 10 mm;
- 2M: média densidade de bolhas com diâmetro de até 10 mm;
- 2MD: média-densa densidade bolhas com diâmetro de até 10 mm;
- 2D: grande densidade de bolhas com diâmetro de até 10 mm.

Conforme pode ser observado nos graus de empolamento apresentados, o tamanho das bolhas aumenta conforme se diminui o número do grau. Por exemplo, 8F representa bolhas com tamanho de até 1 mm distribuídas em pequena densidade. Já o grau 6F representa a mesma distribuição de bolhas, entretanto, com bolhas de tamanho de até 3 mm. A Figura 3.18 mostra como exemplo, o aspecto visual de alguns dos graus de empolamento utilizados, para as bolhas de tamanhos 2 e 4.

Para a visualização gráfica das avaliações dos ensaios acelerados de corrosão, os graus de empolamento obtidos foram convertidos para um valor numérico de

acordo com os critérios das Tabelas 3.5 e 3.6. A tabela de conversão que foi utilizada é sugerida na literatura (AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS, s.d.).

Figura 3.18 – Exemplos do aspecto visual de graus de empoamento segundo ASTM D 714 (ASTM, 1987).

Tabela 3.5 – Conversão do grau de empolamento da norma ASTM D 714 (ASTM, 1987) para um valor numérico.*

Tamanho da bolha	Frequência das bolhas			
	F**	M	MD	D
8	9	8	7	6
6	8	7	6	5
4	7	6	5	4
2	6	5	4	3

* A ausência de bolhas deve ser associada ao valor 10, assim como na norma ASTM (1987).

** Somente neste caso, (pequena densidade de bolhas - F) as bolhas devem ser contadas (para até quatro bolhas) e ao valor obtido desta tabela deve ser adicionado o valor constante na Tabela 3.6.

FONTE: AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS, s.d.

Tabela 3.6 – Continuação da Tabela 3.5.*

Número de bolhas (somente para os casos em que se tem uma pequena densidade de bolhas – F)	Valor
1	0,8
2	0,6
3	0,4
4	0,2
≥ 5	0,0

*Um exemplo da utilização da Tabela 3.6: considerando-se que na avaliação visual, foram observadas duas bolhas de tamanho 8, então ao número 9 (obtido na Tabela 3.5) deve-se adicionar o valor 0,6. O fator de conversão que deveria ser 9, passa a ser 9,6. Quando o número de bolhas é ≥ 5 então, o valor da Tabela 3.5 é o que deve ser considerado.

3.8. Ensaios eletroquímicos

Foram três os ensaios eletroquímicos realizados: **medidas de potencial de circuito aberto, E.I.E. e curva de polarização anódica potenciodinâmica.**

Nestes ensaios, a área do eletrodo de trabalho utilizada foi de 16 cm² e foi obtida por meio do acoplamento de um cilindro de vidro com cola de silicone do tipo não-acético (a base de amina) na superfície dos corpos-de-prova (ver exemplos na Figura 3.19).

Figura 3.19 – Cilindro de vidro acoplado aos corpos-de-prova pintados para execução dos ensaios eletroquímicos. Os corpos-de-prova de cor vermelha são aqueles pintados somente com a tinta de aderência e os brancos, são aqueles pintados com a tinta de aderência e de acabamento.

Para as medidas de potencial de circuito aberto, utilizou-se um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Este último, juntamente com um eletrodo de platina (cesto com área estimada de 54 cm^2), foi utilizado também para a execução dos outros dois ensaios, num sistema convencional de célula com três eletrodos, conforme já esquematizado na Figura B.4 (Apêndice B).

O equipamento utilizado para as medidas de potencial de circuito aberto e para as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas foi um potenciostato da marca PAR, modelo 273 A (com impedância de entrada maior do que $10^{10} \Omega$) e este, juntamente com um analisador de frequência em resposta (ARF) da mesma marca, modelo 1255, permitiu as medidas de E.I.E. para a obtenção dos diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo total de impedância).

Com relação ao ensaio de E.I.E., achou-se conveniente conhecer os limites máximos de impedância que o sistema de medida poderia obter por meio do levantamento da “*Open lead curve*”, segundo procedimento sugerido pela Gamry Instruments (s.d). Assim, numa gaiola de Faraday, conectou-se o fio terra do potenciostato e, após este procedimento, dentro da gaiola colocou-se os fios dos eletrodos de trabalho, de referência e do contra-eletrodo, sendo que estes foram mantidos isolados das paredes da gaiola, revestido-os com fita de Teflon® e mantidos distantes uns dos outros o máximo possível. Dentro da gaiola, os fios do eletrodo de referência e contra-eletrodo foram conectados (para fornecer um *feedback* ao potenciostato). As medidas foram realizadas com uma amplitude de perturbação de potencial de 10 mV, numa faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-3} Hz

para a obtenção do diagrama de Bode (módulo total de impedância). A Figura 3.20 mostra a “Open lead curve” obtida para o sistema de medida.

Figura 3.20 – Diagrama de Bode – “Open Lead Curve” do sistema de medida utilizado para execução dos ensaios de E.I.E. (Obs.: $\Omega\text{-cm}^2$ indica Ω para cada cm^2).

Valores de módulo de impedância obtidos abaixo da “Open lead curve” apresentada na Figura 3.20, em toda a faixa de frequência, possuem erros menores do que 10%. Um erro menor do que 1% é garantido se os valores obtidos forem, pelo menos, 50 vezes menores do que os obtidos na referida curva, em toda a faixa de frequência.

O eletrólito de trabalho escolhido para os ensaios eletroquímicos foi o sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1 mol/L aerado naturalmente (pH 5,5 a 6,0), pelo fato de ser pouco agressivo ao zinco e não interferir no processo corrosivo do metal e, principalmente, por não possuir íons cloreto, pois, nos sistemas estudados, era possível ter-se a presença do elemento cloro na interface metal / tinta. Por estes motivos, não se desejou utilizar, por exemplo, o NaCl como eletrólito de trabalho.

Os íons amônio do eletrólito poderiam interferir nos processos eletroquímicos a serem observados nas medidas devido ao fato destes serem capazes de complexarem os íons de zinco, no entanto, observando-se os valores da constante de estabilidade do possível complexo a ser formado $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($2,6 \times 10^{10}$) é possível afirmar que esta é da ordem de 10^6 vezes inferior ao valor do produto de solubilidade

do hidróxido de zinco ($1,0 \times 10^{17}$), sendo assim, num processo corrosivo, este último composto formar-se-ia preferencialmente, assim como no casos em que se utilizam outros eletrólitos de trabalho, como o sulfato de sódio.

Nos ensaios eletroquímicos, as medidas foram executadas em triplica, porém, somente um resultado foi apresentado visto que a reprodutibilidade dos resultados foi boa e as curvas apresentadas representam adequadamente os resultados. A Tabela 3.7 apresenta os ensaios executados nas diferentes amostras, separados por grupos.

É importante mencionar que as espessuras da película de tinta foram controladas na área exposta do eletrodo de trabalho, visto que as variações da espessura são um dos principais causadores de erros em estudos no qual os ensaios de E.I.E. são utilizados para avaliar diferentes sistemas metal / tinta. As áreas que fariam parte do eletrodo de trabalho foram inspecionadas visualmente a olho desarmado para verificar a presença de macrodefeitos devido à aplicação da tinta ou devido ao substrato (protuberâncias devido ao revestimento de zinco) de modo que somente corpos-de-prova sem defeito foram utilizados. Assim, este procedimento garantiria, pelo menos, uma uniformidade macro na película de tinta, visto que, em escala micro, é quase impossível obter-se uma película isenta de defeitos, principalmente nas obtidas por meio de tintas líquidas aplicadas por aspersão.

Tabela 3.7 – Ensaios eletroquímicos executados nos diferentes tipos de eletrodos de trabalho.

Grupo	Eletrodo de trabalho	Ensaio eletroquímico
I	AZIQ branco e com diferentes pré-tratamentos	Medidas de potencial de circuito aberto, E.I.E, seguido da obtenção de curva de polarização anódica, sendo todos os ensaios realizados no eletrólito de trabalho.
II	AZIQ branco e com diferentes pré-tratamentos + 25 μm de tinta de aderência + 45 μm de tinta de acabamento	Medidas de potencial de circuito aberto (em água destilada e em eletrólito de trabalho) e E.I.E (em eletrólito de trabalho) antes e após exposição das amostras à água destilada (15, 30, 45 e 60 dias).
III	AZIQ branco e com diferentes pré-tratamentos + 25 μm de tinta de aderência	Medidas de potencial de circuito aberto (em água destilada e em eletrólito de trabalho) e E.I.E (em eletrólito de trabalho) antes e após exposição das amostras à água destilada (15, 30, 45 e 60 dias).

A seguir, serão apresentados os objetivos e as particularidades dos ensaios para cada de cada grupo de eletrodos de trabalho da Tabela 3.7:

- **Grupo I:** as medidas de potencial de circuito aberto foram feitas com o eletrólito de trabalho ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1 mol/L). Os valores de potencial de circuito aberto foram obtidos no potenciostato, após a estabilização dos mesmos (poucos minutos). Nestes potenciais estáveis, os ensaios de E.I.E. foram realizados. A amplitude de perturbação de potencial foi de 10 mV, e a faixa de frequência de 10^4 Hz a 10^{-2} Hz, com aquisição de dez pontos por década de frequência. Após execução do ensaio de impedância, as curvas de polarização foram obtidas, também no eletrólito de trabalho, a partir do potencial de circuito aberto (que variou entre $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-1051 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), numa velocidade de varredura de 0,5 mV/s, até $600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. O objetivo da execução destes ensaios, neste grupo, foi o de caracterizar inicialmente o comportamento eletroquímico do substrato, sem revestimento orgânico;
- **Grupo II:** neste grupo, os ensaios eletroquímicos foram realizados como ensaios de acompanhamento do ensaio acelerado de corrosão de imersão em água destilada. Para tal, os corpos-de-prova pintados foram mantidos em contato com água destilada (a célula de ensaio era mantida preenchida com água destilada). As medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo foram obtidas em água destilada. Estas só puderam ser obtidas (no potenciostato), após 15 dias de exposição das mesmas à água destilada, pois antes deste período, o potencial permaneceu muito instável, mesmo para longos períodos de acompanhamento (checado em até 48 h), tanto para as leituras de potencial na própria água destilada, quanto para as leituras com o eletrólito de trabalho (para verificação da estabilidade do potencial para obtenção dos diagramas de E.I.E.). Após 15 dias de exposição das amostras à água destilada, já se verificou estabilização do potencial, que ocorria aproximadamente após 30 minutos da imersão dos eletrodos e conexão dos fios, para as leituras tanto na água destilada quanto no eletrólito de trabalho. A Figura 3.21 mostra um exemplo de curva de potencial de circuito aberto em função do tempo (em água destilada). Conforme os períodos de exposição à água destilada aumentavam (a partir de 30 dias), a estabilização do potencial levava cerca de 10 min para ser alcançada, ao invés de 30 min. Face

ao exposto, os diagramas de E.I.E. (no eletrólito de trabalho) e valores de potenciais de circuito aberto (em água destilada), foram obtidos somente a partir de 15 dias de exposição das amostras à água destilada.

Figura 3.21 – Exemplo de curva de potencial de circuito aberto em função do tempo (em água destilada), para um eletrodo de trabalho NCR – M do Grupo II após 15 dias de imersão em água destilada.

- **Grupo III:** os procedimentos que seriam realizados com as amostras deste grupo seriam os mesmo adotados para as amostras do grupo II. Entretanto, como em algumas medidas exploratórias realizadas foi verificado que a tinta de aderência não oferecia muita proteção ao AZIQ (foram obtidos os potenciais de circuito aberto iniciais no eletrodo de trabalho e verificou-se que os valores estavam, na água destilada, em cerca de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), decidiu-se não realizar os ensaios eletroquímicos nestes eletrodos, uma vez que, o principal objetivo da realização destes era verificar a evolução do comportamento eletroquímico das amostras, a partir de um sistema que oferecesse uma significativa proteção ao substrato de AZIQ.

QUARTO CAPÍTULO

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo, inicialmente serão apresentados os resultados e discussões da Etapa 1 (Etapa Piloto) para, posteriormente, serem apresentados os resultados da caracterização da camada de zinco do grande lote das chapas de AZIQ obtidas na Etapa 2 e da caracterização química e física da superfície dos revestimentos submetidos aos diferentes pré-tratamentos da Etapa 3, incluindo o branco (sem pré-tratamento).

Em seguida, serão apresentados os resultados dos ensaios de desempenho dos esquemas de pintura (exposição à câmara de umidade saturada, imersão em água destilada e exposição a atmosferas naturais), juntamente com os resultados dos ensaios de acompanhamento de desempenho (aderência da camada de tinta e grau de empolamento) e, finalmente, os ensaios eletroquímicos.

4.1. Etapa 1 (Etapa Piloto)

4.1.1. Análises preliminares superficiais por EDS das chapas obtidas na condição SF (Sem fluxo) e CF (Com fluxo) nos prestadores de serviço A e B, com o objetivo de identificar contaminação com cloreto

Como análise preliminar, corpos-de-prova de chapas obtidas nos prestadores de serviço A e B foram submetidos superficialmente à análise por EDS. A Figura 4.1 mostra o aspecto visual geral destes corpos-de-prova, tanto na condição SF como na condição CF, em regiões com e sem manchas atípicas ao revestimento de zinco, conforme pode ser observado nas regiões assinaladas da figura. A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análise por EDS em MEV em cada região marcada. Nesta mesma tabela, está apresentado, em detalhe, o aspecto destas regiões.

Figura 4.1 – Aspecto visual de corpos-de-prova de amostras zincadas, obtidas nas condições SF e CF, nos prestadores de serviço A e B. As regiões marcadas foram as submetidas à análise superficial por EDS em MEV.

Tabela 4.1 – Resultado das análises por EDS executadas nas regiões assinaladas na Figura 4.1.

Detalhe da região analisada	Referência	Elementos detectados
Fotografia 4.1a prestador de serviço A SF	Oxigênio e zinco
Fotografia 4.1a prestador de serviço A SF	Oxigênio, zinco e alumínio
Fotografia 4.1b prestador de serviço A CF	Oxigênio e zinco

Continua...

Continuação da Tabela 4.1

Detalhe da região analisada	Referência	Elementos detectados
Fotografia 4.1b prestador de serviço A CF	Oxigênio, zinco e cloro
Fotografia 4.1c prestador de serviço B SF	Oxigênio e zinco
Fotografia 4.1c prestador de serviço B SF	Oxigênio, zinco, alumínio, silício, magnésio e chumbo
Fotografia 4.1d prestador de serviço B CF	Oxigênio e zinco
Fotografia 4.1d prestador de serviço B CF	Oxigênio, zinco, alumínio, silício, chumbo e cálcio

Na Tabela 4.1, a presença do elemento oxigênio pode ser atribuída a óxidos / hidróxidos superficiais. Já os elementos alumínio, magnésio e chumbo, possivelmente, são provenientes do banho de zinco e a presença do elemento silício pode ser atribuída ao substrato de aço-carbono utilizado. Com relação à detecção deste último elemento na superfície do AZIQ, a causa para a sua ocorrência pode ser atribuída ao tipo de substrato de aço-carbono utilizado no trabalho, fato a ser abordado no item 4.2.1.

Conforme pode ser verificado nos dados apresentados na Tabela 4.1, somente num corpo-de-prova de uma amostra (prestador de serviço A, na condição CF), o elemento cloro foi detectado. Para um outro corpo-de-prova de uma amostra obtida na mesma condição que a da amostra anterior (condição CF), só que num outro prestador de serviço (B), este fato não ocorreu. Como se supunha que a contaminação com cloro na superfície do zinco não se daria de forma homogênea e

face aos resultados preliminares das análises por EDS obtidos, decidiu-se executar uma análise mais representativa da contaminação com cloreto, isto é, uma análise que abrangesse toda a área dos corpos-de-prova representativos das diferentes amostras.

4.1.2. Teor de cloreto de corpos-de-prova de amostras obtidas na Etapa Piloto (Etapa 1) pelo método da extração com água em ebulição

Os resultados das análises individuais de determinação dos teores de cloreto em corpos-de-prova de amostras obtidas nos prestadores de serviço A, B e C nas condições SF e CF e nos prestadores D e E, na condição CF, estão apresentados na Tabela 4.2. Cada valor apresentado nesta tabela, refere-se a um corpo-de-prova diferente.

Com base na Tabela 4.2, verifica-se que os resultados dos corpos-de-prova obtidos nos prestadores de serviço A e B não apresentaram alterações significativas, entre as condições SF e CF, assim como nos resultados obtidos na análise por EDS. Para o prestador B, o teor de cloreto ficou abaixo do limite de detecção (0,5 ppm no extrato aquoso, convertidos em $0,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

O fato de corpos-de-prova de AZIQ de amostras obtidas na condição CF, nestes prestadores de serviço (A e B), não terem apresentado contaminação significativa com cloreto, pode estar relacionado com o procedimento adotado pelos operadores no momento da retirada destes do banho de zinco, como por exemplo: quantidade de sal lançada sobre as peças e distância na qual o sal é lançado pelos operadores. Supõe-se que quanto menor a quantidade de NH_4Cl lançado e maior a distância dos operadores, menor será o grau de contaminação.

Tabela 4.2 – Teor de cloreto nos corpos-de-prova de AZIQ obtidos nos prestadores de serviço A, B, C, D e E. Método de extração com água em ebulição.

Prestador de Serviço	Teor de cloreto ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
	Corpos-de-prova zincados na condição CF	Corpos-de-prova zincados na condição SF
A	1,1	1,2
	1,6	0,9
	<0,8	<0,8
B	<0,8	<0,8
	<0,8	<0,8
	<0,8	<0,8
C	6,3	1,9
	6,6	1,0
	6,8	1,2
D	3,5	Nestes prestadores, não se produziram corpos-de-prova nesta condição
	3,2	
	2,5*	
E	4,3	
	4,7	
	1,3*	

* Resultados descartados para cálculos das médias aritméticas apresentadas no texto.

Para o prestador de serviço C, nitidamente houve alterações significativas no teor de cloreto nos corpos-de-prova que foram produzidos nas duas condições, sendo que para a condição CF, o teor de cloreto foi superior, em média, de $5,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ com relação aos corpos-de-prova da condição SF. No caso dos corpos-de-prova obtidos nos prestadores de serviço D e E, as médias foram, respectivamente, $3,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $4,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, sendo estes valores mais próximos aos obtidos na mesma condição (CF) no prestador de serviço C.

Nota-se que ocorreu uma contaminação com cloreto nos corpos-de-prova obtidos até mesmo na condição SF, nos prestadores A e C, fato este que pode estar relacionado tanto com a atmosfera da linha de produção contaminada com cloreto quanto a possíveis inclusões de resíduos de “terra do zinco”.

Já foi citado que os fumos brancos liberados quando o operador lança o sal de NH_4Cl no momento da retirada das peças do banho de zinco fundido (ver Figura 2.7), muito provavelmente, são devidos à decomposição deste sal, que a partir 327°C se decompõe em amônia (NH_3) e gás clorídrico (HCl), segundo a reação 4.1:

Como a temperatura das peças ao serem retiradas do banho de zinco é cerca de 400°C a 450°C , é muito provável que a reação 4.1 ocorra. A amônia e o gás clorídrico formados e liberados para a atmosfera podem recombinar-se, formando uma fumaça composta por finas partículas de NH_4Cl que podem tanto dispersar no ar como depositar sobre a estrutura zincada, dependendo da quantidade de partículas formadas. Mais ainda, se numa determinada área do AZIQ, uma quantidade muito grande de sal de NH_4Cl for lançada, é possível que esta não seja totalmente decomposta, apesar da alta temperatura do AZIQ, e deste modo, resíduos do sal podem ficar inclusos na superfície do revestimento.

Verifica-se, portanto, que os corpos-de-prova das diferentes amostras produzidas nos prestadores de serviço podem apresentar contaminação com cloreto em diferentes graus e o procedimento de jogar o sal de NH_4Cl durante a retirada das peças do banho fundido (condição CF) pode elevar a contaminação, o que ficou evidente nos corpos-de-prova obtidos no prestador de serviço C.

Por esta razão, neste trabalho, decidiu-se adotar a condição CF como a que potencialmente pode contaminar a superfície do AZIQ com cloreto. Face ao exposto, um grande lote de 600 chapas de aço-carbono foi zincado nesta condição no prestador de serviço C (Etapa 2), sendo que metade deste (300 chapas) foi cromatizada (CR) e a outra metade não (NCR).

4.2. Caracterização do revestimento de zinco do AZIQ obtido na Etapa 2, na condição de máxima contaminação com cloreto determinada pela Etapa Piloto

4.2.1. Exame microestrutural do revestimento de zinco

Pela Figura 3.4, verifica-se que o aspecto estético das chapas zincadas obtidas na Etapa 2 não foi característico (metálico brilhante) de um revestimento de zinco. As referidas chapas apresentaram aspecto fosco na maior parte de suas superfícies.

O aspecto estético apresentado pelas chapas é típico de um revestimento de zinco obtido por ZIQ no qual a camada de zinco puro (camada *eta*) sobre as camadas intermetálicas é mínima ou mesmo ausente. No geral, isto ocorre quando a zincagem é feita sobre um aço-carbono reativo ao banho de zinco (aço-carbono com alto teor de silício), no qual o revestimento pode possuir até três vezes o valor da espessura de um revestimento obtido com um aço-carbono não-reativo (DAAM GALVANIZING INC., s.d.).

Segundo a *Galvanizers Association of Austrália* (s.d.), um aço-carbono é adequado para a ZIQ se:

- **% Si < 0,04%** - porcentagem em massa de silício menor do que 0,04% e;
- **% Si + (2,5 x % P) < 0,09%** - porcentagem em massa de silício somada a duas vezes e meia a porcentagem em massa de fósforo menor do que 0,09%.

Segundo essa entidade, o atendimento aos dois requisitos citados evita problemas de altos valores de espessura e de acabamento estético final do revestimento do AZIQ. Da Tabela 3.2, verifica-se que o substrato de aço-carbono utilizado possuía um teor de Si de 0,260% e de P de 0,018%, fazendo com que este fosse bastante reativo ao banho de zinco fundido, o que deve ter ocasionado o aspecto estético apresentado pelas referidas chapas. Além disto, era de se esperar um alto valor de espessura para o revestimento de zinco, fato que foi confirmado pelas medidas de espessura que serão apresentadas mais adiante.

A Figura 4.2 apresenta a seção transversal do revestimento de zinco obtido com as chapas de aço-carbono reativo do projeto (Figura 4.2a) e de uma chapa de aço-carbono não-reativo ao banho de zinco (Figura 4.2b), para comparação (fotografia já apresentada como Figura 2.6).

A análise por EDS na superfície da seção transversal do corpo-de-prova (Figura 4.2a), junto à superfície externa do revestimento, indicou um teor de zinco de 95% e um teor de ferro de 5%, valor este que é muito próximo da camada intermetálica *zeta*, que é disposta sob a camada de zinco puro (*eta*). Abaixo da camada intermetálica *zeta*, detectou-se uma fase com um teor de ferro de 8,8%, valor que é muito próximo da composição da fase *delta*. Entretanto, não foi possível detectar a camada intermetálica *gamma*, na interface substrato de aço-carbono / revestimento de zinco.

Figura 4.2 – Seção transversal do revestimento de zinco de AZIQ obtido com o substrato utilizado neste trabalho (a) e de um substrato do tipo não-reativo ao banho de zinco (b). Ataque: Nital 2%.

Jintang et al. (2005), em seu trabalho, comprovaram que o Si do substrato de aço-carbono (com alto teor de Si), após a imersão no banho de zinco fundido, se acumula na interface substrato / revestimento de zinco. Este fenômeno ocorre devido à baixa solubilidade do Si na camada intermetálica *gamma*. Entretanto, conforme o tempo de imersão aumenta, a interface α -Fe (do substrato) / camada intermetálica *gamma* (do revestimento) move-se em direção ao próprio substrato de aço-carbono. Neste momento, partículas de α -Fe, ricas em Si, são desprendidas do substrato e movem-se em direção à camada intermetálica *delta*, devido à baixa solubilidade destas na camada *gamma*, conforme já citado, e nela se dissolvem. Esta dissolução também acelera o crescimento da camada *delta* em direção ao substrato de aço-carbono, o que leva ao desaparecimento da camada *gamma*. Mais ainda, uma grande quantidade de Si dissolvido na camada intermetálica *delta* difunde-se para os contornos de grão da camada *zeta* o que pode explicar a detecção de Si por EDS na superfície do AZIQ devido ao substrato de aço-carbono utilizado.

4.2.2. Aderência e uniformidade do revestimento de zinco

Corpos-de-prova zincados na Etapa 2 foram submetidos aos ensaios de aderência do revestimento de zinco e verificação da uniformidade, cujos resultados foram:

- os três corpos-de-prova que foram submetidos ao ensaio de aderência pelo método do martelo basculante apresentaram uma aderência satisfatória (ver princípio do método no Apêndice B, item B.3.1.);
- os três corpos-de-prova que foram submetidos ao ensaio para verificação da uniformidade do revestimento não apresentaram depósito aderente de cobre até a 10^a imersão na solução de sulfato de cobre. Na 10^a imersão, o ensaio foi interrompido. Este resultado indica que a uniformidade do revestimento era aceitável (ver princípio do método no Apêndice B, item B.3.2.);

4.2.3. Espessura do revestimento de zinco

Em cada face de todas as chapas de AZIQ obtidas na Etapa 2, foram feitas medidas em onze pontos delimitados pela máscara apresentada na Figura 3.12. Em cada um destes pontos foram realizadas três medidas e as médias destas foram consideradas como médias locais. No geral, as médias locais das medidas de espessura variaram entre 100 μm e 150 μm . Estes valores eram esperados, visto que, conforme já citado, o substrato utilizado era reativo e apresentou a camada intermetálica *zeta* aflorada à superfície.

4.3. Caracterização química e física da superfície de corpos-de-prova de AZIQ submetidos aos diferentes pré-tratamentos para pintura da Etapa 3, incluindo o branco (sem pré-tratamento para pintura)

4.3.1. Rugosidade de corpos-de-prova antes e após os pré-tratamentos de hidrojateamento e de jateamento abrasivo

A determinação do perfil de rugosidade de corpos-de-prova submetidos ao hidrojateamento e ao jateamento abrasivo foi feita com o objetivo de verificar a influência destes dois pré-tratamentos na superfície do AZIQ. Procurou-se realizar as medidas exatamente nas mesmas regiões dos corpos-de-prova antes e após os pré-tratamentos. A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.3 – Rugosidade superficial medida em corpos-de-prova de AZIQ antes e após os pré-tratamentos de hidrojateamento e de jateamento.

Pré-tratamento	Corpo-de-prova	Rugosidade superficial Ra (μm)		
		Condição		
		Antes	Após	
HIDROJATEAMENTO	Cromatizado (CR)	1	2,39	2,43
		2	2,50	2,65
		3	2,37	2,85
		4	2,10	2,24
		5	2,19	2,33
		6	2,10	2,25
	Não-cromatizado (NCR)	7	2,77	2,87
		8	2,42	2,50
		9	1,99	2,07
		10	2,03	2,13
		11	2,65	2,73
JATEAMENTO	Cromatizado (CR)	1	2,50	2,94
		2	2,73	2,96
		3	2,43	2,88
		4	2,51	3,05
		5	2,47	2,73
		6	2,63	3,00
	Não-cromatizado (NCR)	7	2,42	2,90
		8	2,90	3,15
		9	2,07	2,33
		10	2,15	2,55
		11	2,60	2,95

Conforme pode ser observado na Tabela 4.3, o hidrojateamento exerce pouca influência sobre a rugosidade do revestimento de zinco, cromatizado (CR) ou não (NCR), sendo que o aumento do perfil de rugosidade foi muito pouco significativo. A média deste aumento ficou em cerca de 0,1 μm (média feita contemplando todos os corpos-de-prova CR e NCR). Segundo a norma STG (1992), da Sociedade Alemã

de Tecnologia Marítima, para o caso do aço-carbono, o hidrojateamento a altas pressões não altera o perfil de rugosidade da superfície. Assim, verificou-se que para o caso do AZIQ, esta afirmação também é válida.

O jateamento com microesfera de vidro proporcionou um aumento médio de da rugosidade do revestimento de zinco de cerca de $0,4\text{ }\mu\text{m}$ (média contemplando os corpos-de-prova CR e NCR), que também é pouco significativo, entretanto, foi um aumento maior em relação ao pré-tratamento citado anteriormente.

Esses resultados estão de acordo com o que foi inicialmente proposto, pois não se desejava comprometer a espessura do revestimento de zinco com a execução de qualquer pré-tratamento. Além disto, em todos os corpos-de-prova, desejavam-se valores de rugosidade próximos para que este parâmetro não interferisse no desempenho do esquema de pintura nos ensaios acelerados e não-acelerado de corrosão.

Conforme já citado no Primeiro Capítulo, Marder (2000) comenta que os revestimentos de zinco obtidos por imersão a quente, no qual os intermetálicos afloram à superfície, favorecem uma melhor aderência das tintas pois estes possuem microrrugosidades inerentes aos referidos intermetálicos aflorados. De fato, com relação aos valores iniciais de rugosidade apresentados na Tabela 4.3, realizaram-se medidas de rugosidade em amostras de AZIQ obtidas posteriormente no mesmo prestador de serviço e que não possuíam intermetálicos aflorados (somente a camada *eta* na superfície) e, no geral, estas últimas apresentaram uma rugosidade inferior, com valor de R_a de menos de $1\text{ }\mu\text{m}$. Entretanto, acredita-se que esta pequena diferença de rugosidade superficial não seja muito significativa para a melhoria da aderência de esquemas de pintura.

4.3.2. Análise semiquantitativa por EDS em MEV de corpos-de-prova de AZIQ antes e após os pré-tratamentos

A Tabela 4.4 apresenta os resultados da análise semiquantitativa realizada por EDS na superfície das chapas de AZIQ após serem ou não submetidas aos diferentes pré-tratamentos para pintura. As Figuras 4.3 a 4.12 mostram as imagens de elétrons secundários, obtidas em MEV, das regiões das superfícies em que tais análises foram realizadas, com aumento de 200x, sem ataque químico. Estes procedimentos foram

realizados em pequenos corpos-de-prova com dimensões de 1 cm x 1 cm extraídos das chapas de cada amostra.

Da imagem obtida no MEV da superfície do corpo-de-prova CR – B, verificou-se regiões claras e regiões escuras, por esta razão, nesta foram realizadas três análises por EDS: uma análise em toda a área, uma na região clara e uma na região escura da imagem mostrada na Figura 4.3. Estes resultados localizados também podem ser representativos para o corpo-de-prova CR – D, que apresentava o mesmo aspecto, em MEV, da amostra CR – B.

Convém enfatizar que os teores em massa dos elementos detectados e apresentados na Tabela 4.4 servem somente para dar uma indicação do estado químico da superfície dos corpos-de-prova de cada amostra, em termos comparativos, visto que os valores apresentados não podem ser considerados como exatos⁸.

Da Tabela 4.4, verifica-se que o corpo-de-prova das amostras CR – J e NCR – J apresentaram um teor de silício mais elevado em relação aos outros. Num primeiro momento, uma explicação para este teor mais elevado seria de que partículas ou resíduos do abrasivo utilizado no jateamento (microesfera de vidro) ficassem incrustados na superfície das amostras. Assim, com um aumento maior, buscou-se detectar a presença de tais resíduos no MEV, que de fato, foram detectados, conforme é mostrado na Figura 4.13.

⁸ Os resultados de microanálises quantitativas por EDS devem ser utilizados com cautela, pois o erro do método é elevado. Estes resultados devem ser utilizados para se ter uma idéia da porcentagem relativa dos elementos químicos presentes na região analisada da amostra.

Tabela 4.4 – Resultado da análise semiquantitativa por EDS de corpos-de-prova de AZIQ que foram submetidos ou não aos pré-tratamentos para pintura.

Amostra*	Elementos detectados % (m/m)										
	Zn	O	Cl	Cr	S	Si	Al	Fe	K	Ca	Pb
CR – B Área da Figura 4.3	24,8	68,8	4,2	0,5	0,6	0,4	0,7	-	-	-	-
CR – B Região escura Figura 4.3	50,9	46,5	0,3	0,5	0,7	0,1	0,3	0,4	0,3	-	-
CR – B Região clara Figura 4.3	22,6	67,1	8,9	0,4	0,4	-	0,2	0,4	-	-	-
NCR – B Figura 4.4	56,3	38,4	-	-	0,7	-	2,3	2,1	-	0,2	-
CR – D Figura 4.5	24,2	68,2	4,8	0,5	0,7	0,4	0,7	-	0,3	0,2	-
NCR – D Figura 4.6	47,3	50,0	0,2	-	0,4	0,2	1,6	-	-	0,3	-
CR – H Figura 4.7	88,2	7,5	1,3	0,1	0,1	0,2	0,8	0,5	-	-	1,3
NCR – H Figura 4.8	91,1	4,3	0,1	-	-	0,1	0,9	2,1	-	0,1	1,3
CR – J Figura 4.9	69,9	21,0	-	0,1	0,3	5,2	0,3	2,7	-	0,5	-
NCR – J Figura 4.10	87,1	6,2	-	-	-	2,6	0,1	3,2	-	0,8	-
CR – M Figura 4.11	96,4	1,5	-	0,1	-	0,1	0,1	1,4	-	-	0,4
NCR – M Figura 4.12	95,7	0,7	-	-	-	0,1	0,2	2,5	-	0,1	0,7

*Legenda:

- **CR – B:** AZIQ cromatizado que não recebeu pré-tratamento para pintura (branco);
- **NCR – B:** AZIQ não-cromatizado que não recebeu pré-tratamento para pintura (branco);
- **CR – D:** AZIQ cromatizado que recebeu pré-tratamento para pintura por desengraxe com solvente orgânico;
- **NCR – D:** AZIQ não-cromatizado que recebeu pré-tratamento para pintura por desengraxe com solvente orgânico;
- **CR – H:** AZIQ cromatizado que recebeu pré-tratamento para pintura por hidrojateamento a alta pressão;
- **NCR – H:** AZIQ não-cromatizado que recebeu pré-tratamento para pintura por hidrojateamento a alta pressão;
- **CR – J:** AZIQ cromatizado que recebeu pré-tratamento para pintura por jateamento abrasivo ligeiro;
- **NCR – J:** AZIQ não-cromatizado que recebeu pré-tratamento para pintura por jateamento abrasivo ligeiro;
- **CR – M:** AZIQ cromatizado que recebeu pré-tratamento para pintura por ação mecânica com esponja abrasiva e água quente;
- **NCR – M:** AZIQ não-cromatizado que recebeu pré-tratamento para pintura por ação mecânica com esponja abrasiva e água quente.

Figura 4.3 – Imagem do corpo-de-prova da amostra CR – B que foi submetido à análise por EDS.

Figura 4.4 – Imagem do corpo-de-prova da amostra NCR – B que foi submetido à análise por EDS.

Figura 4.5 – Imagem do corpo-de-prova da amostra CR – D que foi submetido à análise por EDS.

Figura 4.6 – Imagem do corpo-de-prova da amostra NCR – D que foi submetido à análise por EDS.

Figura 4.7 – Imagem do corpo-de-prova da amostra CR – H que foi submetido à análise por EDS.

Figura 4.8 – Imagem do corpo-de-prova da amostra NCR – H que foi submetido à análise por EDS.

Figura 4.9 – Imagem do corpo-de-prova da amostra CR – J que foi submetido à análise por EDS.

Figura 4.10 – Imagem do corpo-de-prova da amostra NCR – J que foi submetido à análise por EDS.

Figura 4.11 – Imagem do corpo-de-prova da amostra CR – M que foi submetido à análise por EDS.

Figura 4.12 – Imagem do corpo-de-prova da amostra NCR – M que foi submetido à análise por EDS.

Na Figura 4.13, encontram-se duas imagens, uma imagem com 3500x de aumento e a outra com 5000x de aumento. Estas foram obtidas a partir da mesma amostra CR – J já apresentada (com aumento de 200x) na Figura 4.9.

Uma análise por EDS na região clara apresentada na Figura 4.13a detectou um teor de Si da ordem de 19% (m/m). Já a análise por EDS realizada na esfera incrustada na superfície, apresentada na Figura 4.13b, apresentou um teor de Si de 37,7% (m/m). Estes resultados confirmam que o pré-tratamento de jateamento deixou resíduos do abrasivo utilizado. Como o zinco metálico possui uma dureza menor (2,5 na escala Mohs) que a do abrasivo utilizado (5-7 na escala Mohs) é de se esperar a ocorrência de incrustação. Assim, caso se utilize abrasivo com maior

dureza, como por exemplo, o óxido de alumínio, que possui dureza na escala Mohs de 9,0, espera-se que a ocorrência de incrustação seja maior.

Figura 4.13 – Imagens superficiais de elétrons secundários de um corpo-de-prova CR – J mostrando a incrustação de resíduos de esferas de vidro usado no jateamento abrasivo ligeiro.

Conforme já citado em Materiais e Métodos (item 3.7.1), devidos aos resultados obtidos, decidiu-se realizar um mapeamento dos elementos silício, oxigênio e zinco presentes num corpo-de-prova CR – J, por meio de microanálise sob a forma de imagens de raios X (mapeamento por EDS), com o objetivo de verificar a distribuição de abrasivo incrustado. A Figura 4.14 apresenta os resultados obtidos desta análise, na qual é possível verificar, nas regiões destacadas na imagem obtida com elétrons retroespalhados, com aumento de 1000x, a presença de incrustações do abrasivo. O corpo-de-prova analisado foi diferente do apresentado na Figura 4.9.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.4 e nas imagens das Figuras 4.3 a 4.14 e, considerando que a presença do oxigênio seja decorrente da formação de óxidos / hidróxidos de zinco na superfície dos corpos-de-prova analisados, podem-se fazer as seguintes observações:

- as amostras CR – B e CR – D foram as que apresentaram as superfícies mais oxidadas, seguido pelas amostras NCR – B e NCR – D;

Figura 4.14 – Imagem obtida por meio de elétrons retroespalhados num corpo-de-prova extraído de uma amostra CR – J e microanálise sob a forma de imagens de raios X (mapeamento por EDS) para mapear a presença dos elementos Si, O e Zn.

- os pré-tratamentos que mais eliminaram óxidos ou hidróxidos da superfície do AZIQ foram o hidrojateamento, o jateamento abrasivo e a ação mecânica, com um melhor desempenho, neste sentido, para os dois últimos, considerando que os teores mais elevados de oxigênio encontrados nas amostras jateadas sejam atribuídos à incrustação de resíduos do abrasivo;
- no geral, as concentrações dos elementos químicos detectados nos pares de amostras CR – B / CR – D e NCR – B / NCR – D foram próximas, assim como o aspecto visual;
- nas amostras que foram cromatizadas, o elemento cromo foi detectado, porém, foi detectado em menores concentrações para as amostras que sofreram os tratamentos de hidrojateamento, jateamento abrasivo e ação mecânica;
- o elemento cloro não foi detectado nas amostras que sofreram pré-tratamento de jateamento abrasivo e ação mecânica e foi detectado em menores concentrações nas amostras que foram hidrojateadas;
- os corpos-de-prova das amostras CR – J e NCR – J foram os mais afetados mecanicamente, fato claramente observado pelas imagens em MEV, porém não percebidas pelos valores de rugosidade Ra.

4.3.3. Análise por DRX de corpos-de-prova de AZIQ antes e após os pré-tratamentos

As análises por DRX foram realizadas diretamente sobre as pequenos corpos-de-prova extraídos das chapas (1 cm x 1 cm) de AZIQ de diferentes amostras. Estes corpos-de-prova foram os mesmos submetidos à análise por EDS, cujos resultados foram apresentados no item anterior. A Tabela 4.5 apresenta os compostos químicos que foram detectados. Já a Tabela 4.6 apresenta os difratogramas obtidos (nestes, o eixo x, refere-se a 2θ , em graus, e o eixo y, refere-se à intensidade de picos detectados, em contagem por segundo - cps). Nos difratogramas, destacou-se o valor em 2θ (em graus) dos picos preponderantes dos compostos químicos detectados.

Tabela 4.5 – Compostos químicos detectados pela análise por DRX realizados nos corpos-de-prova de AZIQ submetidos ou não aos pré-tratamentos de pintura e que foram submetidos à análise semiquantitativa por EDS (Tabela 4.4)

Amostra	Compostos químicos detectados	Distância interplanar do pico principal (Å)	2θ (°)	Intensidade do pico principal (cps)
CR – B	zinco	2,0697	43,7	118
	ζ FeZn ₁₃ (fase zeta – intermetálico AZIQ)	2,1397	42,2	200
	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ .H ₂ O (simonkolleita)	7,6884	11,5	191
NCR – B	zinco	2,0742	43,6	290
	ζ FeZn ₁₃ (fase zeta – intermetálico AZIQ)	2,1494	42,0	710
CR – D	zinco	2,0833	43,4	159
	ζ FeZn ₁₃ (fase zeta – intermetálico AZIQ)	2,1445	42,1	168
	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ .H ₂ O (simonkolleita)	7,7556	11,40	531
NCR – D	zinco	2,0742	43,6	204
	ζ FeZn ₁₃ (fase zeta – intermetálico AZIQ)	2,1445	42,1	449
	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ .H ₂ O (simonkolleita)	7,6884	11,5	82
	ZnO (zincita)	2,4597	36,5	76
CR – H	zinco	2,0878	43,3	1587
	ζ FeZn ₁₃ (fase zeta – intermetálico AZIQ)	2,1494	42,0	368
	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ .H ₂ O (simonkolleita)	7,7556	11,4	628
	ZnO (zincita)	2,4662	36,4	80
NCR – H	zinco	2,0833	43,4	493
	ζ FeZn ₁₃ (fase zeta – intermetálico AZIQ)	2,1543	41,9	1223
	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ .H ₂ O (simonkolleita)	7,8936	11,2	32

Continua...

continuação da Tabela 4.5.

Amostra	Compostos químicos detectados	Distância interplanar do pico principal (Å)	2θ (°)	Intensidade do pico principal (cps)
CR – J	zinco	2,0697	43,7	301
NCR - J	zinco	2,0742	43,6	369
CR – M	zinco	2,0787	43,5	1008
	ζ FeZn ₁₃ (fase <i>zeta</i> – intermetálico AZIQ)	2,1445	42,1	291
NCR – M	zinco	2,0742	43,6	547
	ζ FeZn ₁₃ (fase <i>zeta</i> – intermetálico AZIQ)	2,1397	42,2	275

Na Tabela 4.5, verifica-se que as fases *eta* (Zn puro) e *zeta* (do intermetálico do AZIQ) foram detectadas em todas as amostras exceto para as amostras CR-J e NCR-J, no qual o intermetálico não foi detectado. Nos difratogramas destas últimas, nota-se que houve um alargamento dos picos, principalmente nas regiões de varredura angular (2θ) no qual são identificados os picos principais da fase *zeta* (entre 41,5° a 44,0°), o que impossibilitou a identificação da mesma. Assim, com o objetivo de melhor definir os picos nestas regiões para poder identificar a fase *zeta*, uma novo corpo-de-prova extraído de uma chapa cromatizada e jateada foi submetida a análise, no entanto, a velocidade de varredura foi reduzida de 0,5°/min para 0,2°/min. Este procedimento adotado não melhorou a resolução dos picos, e deste modo, os resultados obtidos foram os mesmos. Além disto, foi feito um exame metalográfico na seção transversal de uma chapa jateada que confirmou a presença do intermetálico *zeta* junto à superfície. Algumas hipóteses foram levantadas para explicar o resultado obtido para as amostras que foram jateadas, a saber:

Tabela 4.6 – Difratomogramas obtidos da análise por DRX realizada nos corpos-de-prova submetidos ou não aos pré-tratamentos para pintura e que foram submetidos à análise semiquantitativa por EDS (Tabela 4.5).

Continua...

Continuação da Tabela 4.6

- a fina camada de zinco puro poderia ter sido deformada e coberta a superfície do intermetálico, causando inclusive modificação no difratograma, pois, é sabido que metais policristalinos que sofrem deformação plástica podem apresentar alargamento dos picos na DRX, em relação à situação não-deformada (CULLITY, 1978). Além disso, é sabido que a deformação do zinco causa mudanças da sua textura (De COOMAN, De WIT, WICHEN, 2002), que também poderia ter causado modificações no difratograma. No entanto, estas hipóteses não foram consideradas adequadas, visto que a camada de zinco puro presente na superfície era muito fina (fato confirmado pelo exame metalográfico da seção transversal que nem detectou presença de zinco puro);

- o intermetálico também poderia ter sofrido deformação (apesar deste possuir dureza maior que a do zinco metálico), causando também o alargamento dos picos;
- a presença dos resíduos do abrasivo utilizado (de natureza amorfa) na superfície das amostras jateadas pode ter contribuído para o alargamento, interferindo na identificação do intermetálico. No entanto, é provável que a matéria amorfa causasse um alargamento de picos identificados somente nas regiões iniciais de varredura (2θ), regiões estas no qual não são identificados os picos principais do intermetálico e do zinco.

Considerando que este resultado não causaria problemas para se alcançar os objetivos propostos neste trabalho, não foi dada continuidade a esta pesquisa, deixando a sua realização como sugestão futura.

Voltando aos resultados apresentados na Tabela 4.5, verifica-se que:

- a *zincita*, um dos primeiros compostos que se forma sobre o zinco em processos corrosivos, foi detectada nas amostras NCR – D e CR – H;
- a *simonkolleita* – $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cloreto básico de zinco – foi detectada nas amostras CR – B, CR – D, NCR – D, CR – H e NCR – H.

Com relação a *simonkolleita*, em trabalhos no qual a corrosão atmosférica do zinco é abordada, este composto geralmente é detectado por DRX, citando-se como exemplo os trabalhos de Morales et al. (2005) e de Quintana et al. (1996).

Segundo Qu et al. (2002), este composto é formado segundo a reação 4.2:

Segundo esses últimos autores, conforme já apresentado nas reações 2.1 e 2.2, no processo corrosivo do zinco, sítios catódicos e anódicos são criados. Os íons cloreto solúveis tendem a migrar para os sítios anódicos (dissolução do zinco), no qual ocorre a formação da *simonkolleita* com a reação deste ânion com o composto *zincita*, íons de zinco e água. A partir do diagrama de estabilidade apresentado na Figura 4.15, verifica-se que o referido composto é estável em valores de pH intermediários (aproximadamente de 6,1 a 8,2) e forma-se em meios no qual a concentração de íon cloreto é maior que 0,001 mol/L (35,45 mg/L ou 35,45 ppm), o que pontualmente, na superfície do metal contaminado e umedecido, não é difícil de

ser alcançada. Verifica-se também, neste diagrama, que quanto maior é a concentração de íons cloreto no meio, mais facilmente o composto é formado.

Com relação à corrosão atmosférica do zinco, a formação da *simonkolleita* é benéfica para a proteção do AZIQ, pelo fato deste composto ser insolúvel em água. Entretanto, a sua formação ocorre somente em condições neutras ou alcalinas, com contaminação restrita de cloreto. Em condições nas quais a umidade e presença de cloreto é excessiva, este composto insolúvel não é formado (KUCERA; MATTSON, 1987).

Figura 4.15 – Diagrama de estabilidade $[Cl^-]$ -pH da *simonkolleita*
 FONTE: QU et al., 2002.

Chung, Shiu e Shih (1999) estudaram os estágios iniciais da corrosão do zinco na presença de cloreto e verificaram que a *simonkolleita* pode se formar na superfície do zinco contaminado com $0,9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de cloreto e exposta em câmara de umidade (com umidade relativa controlada de 70%) após somente 24 h de exposição. Já van Alphen (1998) comenta que no processo de ZIQ, é possível que ocorra a formação de uma camada muito fina de cloreto básico de zinco na superfície do AZIQ, devido à utilização de sal de NH_4Cl no processo. No entanto, este autor atribui a presença desta fina camada às dificuldades de obter-se uma boa aderência de tintas sobre o AZIQ.

Assim, pelas duas justificativas anteriormente citadas e pelos resultados obtidos na análise por DRX, antes dos pré-tratamentos de pintura realizados em corpos-de-prova de AZIQ, é muito provável que todos as chapas de AZIQ

(cromatizadas ou não) possuíam a *simonkolleita* em sua superfície, o que foi confirmado pela presença deste composto nos corpos-de-prova brancos e mesmo após a execução de alguns pré-tratamentos, os quais não devem ter sido capazes de eliminar este composto.

Verificou-se que o processo de hidrojateamento a alta pressão não foi capaz de remover completamente a *simonkolleita* da superfície do AZIQ. Deste modo é possível supor que o composto é bastante aderente à superfície do zinco, sendo por isto, não eliminado por hidrojateamento. Segundo a norma da *International Protective Coatings* (s.d.), é possível que na superfície do aço-carbono, submetida ao pré-tratamento de hidrojateamento a alta pressão, permaneça um filme fino, composto principalmente de óxido férrico (Fe_2O_3), que é um óxido insolúvel e bastante aderente à superfície. Portanto, pode-se inferir que a suposição feita, no início deste parágrafo, também seja verdadeira para os óxidos e sais insolúveis aderentes sobre o zinco.

4.3.4. Teor de cloreto superficial das chapas de AZIQ obtidas na Etapa 2, na condição de máxima contaminação determinada pela Etapa Piloto

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam graficamente os resultados do teor de cloreto obtidos pelo método de extração com água em ebulição para sete corpos-de-prova representativos das chapas CR e NCR obtidas na Etapa 2, na condição de máxima contaminação com cloreto (CF), no prestador de serviço C.

Das Figuras 4.16 e 4.17, verifica-se que as chapas, que foram cromatizadas, apresentaram um teor de cloreto na faixa de $4,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a $8,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Já as chapas que não foram cromatizadas apresentaram um teor de cloreto na faixa de $1,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a $5,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Verifica-se, portanto, que, no processo de ZIQ, o grau de contaminação com cloreto da superfície do AZIQ pode variar de chapa para chapa, visto que os resultados obtidos de contaminação para as duas condições, num mesmo prestador de serviço, foram pouco reprodutivos. Entretanto, de um modo geral, verifica-se um teor mais elevado de cloreto nas chapas que foram cromatizadas. Possivelmente, este fato ocorreu devido ao acúmulo de cloreto, proveniente da etapa anterior do processo de zincagem, na solução cromatizante.

Conforme pode ser observado na Figura 2.5, a cromatização na linha de produção, está disposta imediatamente após o banho de zinco fundido. Na prática, esta solução, além da função de cromatizar o revestimento de zinco, possui a função de resfriamento das peças depois de saída das mesmas do banho de zinco.

Figura 4.16 – Resultado da determinação do teor de cloreto em sete corpos-de-prova de AZIQ representativos das chapas obtidas na Etapa 2, na condição CF e CR, no prestador de serviço C. Método de extração com água em ebulição.

Figura 4.17 – Resultado da determinação do teor de cloreto em sete corpos-de-prova de AZIQ representativos das chapas obtidas na Etapa 2, na condição CF e NCR, no prestador de serviço C. Método de extração com água em ebulição.

Comparando-se os dados apresentados na Figura 4.17, com os dados da Tabela 4.2 (corpos-de-prova da amostra obtida no prestador de serviço C, na condição CF), cujas condições de processo são idênticas, verifica-se que na Etapa Piloto, a contaminação com cloreto na superfície do AZIQ foi maior. Este fato evidencia que, até mesmo para um mesmo prestador de serviço, a contaminação da superfície do AZIQ pode variar.

Após a obtenção dos dados que constam das Figuras 4.16 e 4.17, decidiu-se retornar ao prestador de serviço C, que executou a zincagem do grande lote de chapas, para recolher uma amostra da solução cromatizante, com o objetivo de determinar o seu teor de cloreto. No dia da coleta, verificou-se que o prestador de serviço havia disposto entre o banho de zinco fundido e a solução cromatizante, um tanque com água de abastecimento para auxiliar no resfriamento das peças antes destas entrarem na solução cromatizante. Uma amostra desta água de resfriamento também foi recolhida para análise.

A análise da amostra de água de resfriamento foi feita por UV-Vis. Já a amostra de cromatização foi analisada pelo método titrimétrico (com nitrato mercúrico e difenilcarbazida) devido a sua coloração amarelada que interferiria no método espectrométrico, pois, as matrizes utilizadas para a construção das curvas de calibração não possuíam coloração amarelada. A análise foi executada em triplicata em ambas as amostras.

A água de lavagem apresentou um teor de cloreto médio de 500 ppm e a solução cromatizante apresentou um teor de 20 ppm. Muito possivelmente, o maior teor de cloreto na água de lavagem ocorreu devido ao fato desta estar disposta imediatamente após o banho de zinco. Deste modo, parte da contaminação com cloreto presente na superfície das chapas de AZIQ pode ter sido lixiviada nesta água, ocasionando uma menor contaminação com cloreto da solução cromatizante. Considerando que, durante a zincagem do grande lote das chapas, neste prestador de serviço, não havia a água de resfriamento, muito provavelmente, a solução cromatizante utilizada no processo no dia da obtenção das 300 chapas (CR) também deveria estar com um teor de cloreto da mesma ordem de grandeza da água de resfriamento, o que levou a uma maior contaminação com cloreto das chapas que foram cromatizadas (CR), em comparação às que não foram cromatizadas (NCR).

Esse fato é importante para mostrar que, mesmo o AZIQ que não recebe sal adicional de NH_4Cl , no momento de sua retirada do banho de zinco (condição SF), pode apresentar contaminação com cloreto devido tanto a sua imersão em água de resfriamento quanto em solução cromatizante.

4.3.5. Teor de cloreto superficial dos corpos-de-prova de AZIQ antes e após os pré-tratamentos de pintura

Na Tabela 4.7, estão apresentados os teores de cloreto determinados em corpos-de-prova CR – B e NCR – B (a partir dos resultados apresentados nas Figuras 4.16 e 4.17, respectivamente) e em corpos-de-prova representativos que receberam os pré-tratamentos para pintura (CR – D, NCR – D, CR – H, NCR – H, CR – J, NCR – J, CR – M e NCR – M). Nestes últimos, o resultado apresentado é a média de duas determinações, sendo que em cada determinação, três corpos-de-prova foram analisados num único extrato aquoso.

Na Figura 4.18, apresenta-se graficamente os resultados apresentados na Tabela 4.7. Entretanto, como nesta tabela, para as amostras CR – B e NCR – B, é apresentada uma faixa de valores, decidiu-se fazer uma média destes últimos para uma melhor comparação dos resultados de todas as amostras.

Tabela 4.7 – Resultado da análise de determinação do teor de cloreto realizada em corpos-de-prova de AZIQ com e sem pré-tratamentos para pintura. Método de extração com água em ebulição.

Amostra	Média ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Desvio padrão ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
CR – B*	4,6 – 8,2*	-
NCR – B*	1,6 – 5,0*	-
CR – D	2,9	0,1
NCR – D	1,2	0,1
CR – H	2,2	0,2
NCR – H	0,8	0,1
CR – J	0,6	0,0
NCR – J	0,4	0,1
CR – M	1,5	0,1
NCR – M	0,6	0,1

* Faixa obtida a partir dos valores individuais de sete determinações (ver Figuras 4.16 e 4.17)

Figura 4.18 – Apresentação gráfica dos resultados da análise de determinação do teor de cloreto realizada em corpos-de-prova de AZIQ com e sem pré-tratamentos para pintura.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.18, é possível afirmar que os tratamentos de jateamento abrasivo e de ação mecânica foram os mais eficientes no que se refere à eliminação de contaminação com cloreto da superfície do AZIQ. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos da análise por EDS e DRX.

No caso do hidrojateamento, estas análises também estão de acordo com os resultados de DRX, pois, nos corpos-de-prova hidrojateados a *simmonkolleita* foi detectada por DRX e teores moderados de cloreto foram detectados pelo método de extração. Isto indica que a *simmonkolleita* presente nas amostras hidrojateadas deve estar sendo parcialmente dissolvida durante a determinação de cloretos pelo método de extração.

Conforme já citado, o valor de pH da água deionizada utilizada no ensaio de extração com água em ebulição foi de 7.2. Entretanto, após as extrações, verificou-se que o valor do pH desta era reduzido para cerca de uma unidade de pH para todas as amostras. Assim, é provável que no processo de extração, tenha ocorrido um processo de solubilização, pelo menos parcial, da *simonkolleita*.

Isso porque, observando o diagrama apresentado na Figura 4.15, verifica-se que abaixo do valor de pH 6,1 é possível que este processo ocorra (pelo menos em termos termodinâmicos), considerando que a atividade de cloretos das águas utilizada nos ensaios de extração realizados era da ordem de 10^{-5} mol/L (no início do ensaio, ou seja na água deionizada) a 10^{-4} mol /L (no final do ensaio, considerando a amostra de água com o maior teor de cloreto encontrado).

Assim, dos resultados da análise de cloreto obtidos, é possível considerar que pode ter ocorrido a contribuição de composto solúveis e insolúveis de cloro presentes na superfície do AZIQ, apesar dos resultados das análises por DRX não terem revelado a presença de compostos de cloro e zinco solúveis, como, por exemplo, o cloreto de zinco (ZnCl_2).

4.3.6. Ensaios de desempenho no AZIQ pré-tratado e pintado

Neste item, serão apresentados os resultados dos ensaios de desempenho acelerados (exposição à câmara de umidade saturada e imersão em água destilada) e

não-acelerados de corrosão (exposição a atmosferas naturais) realizados em todos os esquemas de pintura.

Conforme já descrito no item 3.6, os ensaios acelerados de corrosão foram realizados durante 1344 h em nove corpos-de-prova representativos de cada esquema de pintura estudado. O desempenho dos diferentes esquemas de pintura foi verificado por meio de dois tipos de ensaio de aderência, os quais, por serem destrutivos, foram realizados antes do início e após o término dos ensaios. Além disto, avaliações visuais para quantificação de bolhas (grau de empolamento) foram realizadas a cada sete dias.

É importante mencionar que, nestes ensaios, foi verificada a influência da realização de dois diferentes tipos de limpeza (com pincel ou, com ar comprimido seguido de imersão em acetona – ver item 3.4.3) para a remoção de resíduos de pó do próprio processo de jateamento das amostras CR – J e NCR – J. Verificou-se que, a realização de ambos os procedimentos de limpeza para remoção de resíduos de pó não alterou o desempenho dos esquemas de pintura no qual o jateamento foi executado. Assim, os resultados que serão apresentados são representativos para ambos os procedimentos de limpeza adotados nas amostras CR – J e NCR – J.

Já o ensaio não-acelerado de corrosão foi realizado durante um ano por meio da exposição de três corpos-de-prova de cada esquema de pintura a duas atmosferas naturais (CEPEL e COSIPA). Este ensaio também foi avaliado por meio de dois tipos de ensaio de aderência e por meio de avaliações visuais para quantificação da quantidade de bolhas (grau de empolamento).

4.3.6.1. Ensaio em câmara de umidade saturada

Na Tabela 4.8, são apresentados os resultados do ensaio de aderência por corte em X, antes e após (1344 h) da exposição dos corpos-de-prova de AZIQ pintados, na câmara de umidade saturada. Além dos dois índices de destacamento da película (ver Figura 3.15), são apresentadas fotografias do aspecto da superfície dos corpos-de-prova na região do corte em X, mostrando a ocorrência ou não do destacamento da tinta. Este ensaio foi realizado em triplicata, tendo sido verificada uma reprodutibilidade muito boa. Os resultados apresentados, nesta tabela, representam bem o comportamento de cada esquema de pintura estudado.

Nessa mesma tabela, estão apresentados os valores médios, com desvios padrões, do ensaio de aderência de tinta por tração (em MPa) também obtidos em três corpos-de-prova, antes e após (1344 h) de exposição na câmara de umidade saturada. Convém esclarecer, que para alguns esquemas de pintura, a falha ocorreu na própria tinta de aderência. Nestes casos, os resultados em MPa não foram apresentados, mais sim, a notação “Falha coesiva”.

Para facilitar a comparação dos dois tipos de ensaio, na mesma Tabela 4.8, estão apresentadas também as fotografias do aspecto da superfície das regiões dos corpos-de-prova submetidas ao ensaio de aderência por tração. É importante esclarecer que o objetivo de apresentar estas fotografias é mostrar a aparência do tipo de falha ocorrido, se adesiva (destacamento da tinta de aderência do substrato) ou coesiva (destacamento ocorrido na própria tinta de aderência).

Na Tabela 4.9, é apresentada a faixa dos graus de empolamento – segundo a norma ASTM D 714 (ASTM, 1987) – obtidos para os nove corpos-de-prova de cada amostra que foram submetidos à exposição em câmara de umidade saturada. Já na Tabela 4.10 é apresentado o grau de empolamento apresentado na Tabela anterior, convertido para um valor numérico, segundo os critérios da Tabela 3.5. Na Tabela 4.10, os desvios padrões obtidos foram da ordem de 0 a 1,5.

Na Figura 4.19, apresentam-se graficamente os resultados apresentados na Tabela 4.10. A partir desta figura, é possível verificar a evolução de formação de bolhas nas amostras. No gráfico, o número 10 representa a ausência de bolhas, portanto, quanto menor o valor numérico no eixo y, maior é o número e/ou tamanho das bolhas formadas.

Tabela 4.8 – Resultado do ensaio de aderência por corte em X e por tração realizados em corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura, antes e após 1344 h de exposição à câmara de umidade saturada.

Amostra	Aderência por corte em X		Aderência à tração (MPa) Formato: média / desvio padrão	
	Antes do ensaio	Após 1344 h de ensaio	Antes do ensaio	Após 1344 h de ensaio
CR – B	X₀Y₀	X₄Y₄	5,2 / 0,4	1,5 / 0,4
NCR – B	X₀Y₀	X₄Y₄	5,0 / 1,4	2,1 / 0,6
CR – D	X₀Y₀	X₄Y₄	Falha coesiva	2,1 / 0,7
NCR – D	X₀Y₀	X₁Y₁	Falha coesiva	3,2 / 0,5
CR – H	X₀Y₀	X₀Y₀	Falha coesiva	Falha coesiva
NCR – H	X₀Y₀	X₀Y₀	Falha coesiva	Falha coesiva
CR – J	X₀Y₀	X₄Y₄	Falha coesiva	3,6 / 0,9
NCR – J	X₀Y₀	X₄Y₄	Falha coesiva	1,9 / 0,6
CR – M	X₀Y₀	X₀Y₁	Falha coesiva	Falha coesiva
NCR – M	X₀Y₀	X₁Y₁	Falha coesiva	Falha coesiva

Tabela 4.9 – Grau de empolamento – ASTM D 714 (ASTM,1987) – obtido antes e durante a exposição de corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura em câmara de umidade saturada. Os valores apresentados são referentes a faixa dos resultados obtidos de nove corpos-de-prova representativos de cada um dos esquemas de pintura.

Amostra	Tempo de ensaio (h)								
	Grau de empolamento segundo a norma ASTM D 714 (ASTM, 1987)								
	0	168	336	504	672	840	1008	1176	1344
CR – B	10	8M	8MD-8D	8MD-8D	8D	8D	8D-6MD	8D-6MD	8D-6 MD
NCR – B	10	10-8F	10-8F	8F-8M	8F-8M	8M-8D	8D-6MD	8D-6MD	8D-6MD
CR – D	10	8F-8MD	8M-8D	8M-8D	8M-8D	8MD-6MD	8MD-6MD	8D-4MD	8D-4MD
NCR – D	10	10-8F	10-8F	8F-8MD	8F-8D	8MD-8D	8MD-8D	8D	8D
CR – H	10	10	10	10	10	10-8F	10-8F	8F-8MD	8F-8MD
NCR – H	10	10	10	10	10	10-8F	10-8M	8F-8M	8F-8MD
CR – J	10	8D	8D	8D	8D	8D	8D	8D	8D-6MD
NCR – J	10	8D	8D	8D	8D	8D	8D	8D	8D-6MD
CR – M	10	10	10-8F	10-8F	10-8F	10-8F	10-8F	8F	8F
NCR – M	10	10	10-8F	10-8F	10-8F	10-8F	10-8F	8F	8F

Tabela 4.10 – Valores numéricos médios obtidos do grau de empolamento de corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura antes e durante o ensaio acelerado de corrosão em câmara de umidade.

Amostra	Tempo de ensaio (h)								
	Valor numérico médio obtido a partir do grau de empolamento (ver Tabela 3.5)								
	0	168	336	504	672	840	1008	1176	1344
CR – B	10	8,0	6,4	6,4	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
NCR – B	10	9,6	9,2	8,9	8,7	6,8	6,6	5,6	5,4
CR – D	10	8,3	6,6	6,6	6,5	6,1	6,1	5,9	5,9
NCR – D	10	9,6	8,6	7,8	7,4	6,5	6,1	6,0	6,0
CR – H	10	10	10	10	10	9,3	9,0	8,6	8,1
NCR – H	10	10	10	10	10	9,7	9,2	8,6	7,9
CR – J	10	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
NCR – J	10	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
CR – M	10	10	9,4	9,1	9,1	9,1	9,1	9,0	9,0
NCR – M	10	10	9,4	9,2	9,2	9,2	9,2	9,0	9,0

Figura 4.19 – Evolução da formação de bolhas de corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura submetidos à exposição em câmara de umidade saturada.

No geral, no ensaio em câmara de umidade saturada, a ordem de desempenho obtida nos ensaios de acompanhamento, para os esquemas de pintura estudados, foi:

aderência corte em X:

aderência por tração (levando em consideração o tipo de falha e no caso desta ser só adesiva, os valores de força de tração em MPa):

No caso dos esquemas de pintura que não receberam pré-tratamento (CR – B e NCR – B), seus desempenhos foram considerados os piores, pois, antes de serem submetidos ao ensaio em câmara de umidade, já apresentaram falhas adesivas,

enquanto todas as outras amostras apresentaram falhas coesivas. Já os corpos-de-prova desengraxados (CR – D e NCR – D), apesar de terem apresentado resistências à tração menores do que o corpo-de-prova CR – J, tiveram seus desempenhos considerados melhores do que este último por terem apresentado um grau de destacamento menor da tinta de aderência (ver as fotografias representativas dos locais de execução do ensaio na tabela 4.8).

grau de empolamento:

[NCR-H]>[CR-H]>[NCR-M]>[CR-M]>>>[NCR-B]>[NCR-D]>[CR-D]>[CR-B]>[CR-J]
[NCR-J]

Comparando os resultados dos três ensaios de acompanhamento, verifica-se uma mesma **tendência** para o desempenho dos diferentes pré-tratamentos, a saber:

- os tratamentos de ação mecânica e hidrojateamento foram os de melhor desempenho;
- o branco e o jateado foram os de pior desempenho;
- o desengraxado apresentou desempenho intermediário;
- para os desengraxados e os brancos, há uma **tendência** de melhor desempenho para os não-cromatizados. Para o tratamento de ação mecânica, hidrojateamento e o jateamento, não é nítida a influência negativa da cromatização nos desempenhos dos esquemas de pintura. Isto pode ser atribuído ao fato destes tratamentos terem removido grande parte da camada de cromatização (ver Tabela 4.4), juntamente com os cloretos de modo que os pares de amostras cromatizados e não-cromatizados possuíam composições químicas superficiais semelhantes.

Um aspecto que chamou atenção, nos resultados dos ensaios de acompanhamento de desempenho, foi o fato dos esquemas de pintura com pré-tratamento de hidrojateamento (CR – H e NCR – H) e de ação mecânica (CR – M e NCR – M) terem desenvolvido bolhas que pouco prejudicaram a aderência da tinta ao substrato, fato este, confirmado pelos resultados dos ensaios de aderência (falhas coesivas). Nos corpos-de-prova destes esquemas de pintura, ao final do ensaio de exposição em câmara de umidade saturada, foi possível verificar que as bolhas formadas possuíam, no geral, a classificação de tamanho 8 da norma ASTM D 714 (ASTM, 1987), que é atribuída às bolhas com diâmetros menores do

que 1 mm. No entanto, as bolhas que foram observadas possuíam diâmetros bem menores do que este limite máximo estabelecido para o tamanho 8 e eram de difícil visualização: podiam ser vistas somente quando observadas em ângulo rasante. A Tabela 4.11 (segunda coluna) apresenta o aspecto da superfície dos corpos-de-prova ensaiados de todos os esquemas de pintura, após 1344 h. Pode-se verificar que nos corpos-de-prova CR – H, NCR – H, CR – M e NCR – M, a visualização das bolhas é difícil, justamente devido ao seu reduzido tamanho. Já nos demais esquemas de pintura, as bolhas podem ser facilmente visualizadas.

Com o objetivo de esclarecer o comportamento dos esquemas de pintura com pré-tratamentos de hidrojateamento e de ação mecânica (aparecimento de pequenas bolhas, mas sem falhas de aderência adesiva), tentou-se romper as bolhas com o auxílio de uma pequena agulha para observar o local onde tais bolhas haviam sido formadas. A título de comparação, este procedimento foi feito também para os demais esquemas de pintura. Os resultados obtidos também estão apresentados na Tabela 4.11. Para complementar ainda mais esta análise, tentou-se remover a película de tinta dos mesmos corpos-de-prova, mostrados na Tabela 4.11, com um estilete e observar com detalhe tanto a superfície da película de tinta removida como a superfície do substrato (no caso de falha adesiva) ou da tinta de aderência (no caso de falha coesiva). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.12.

Antes de analisar os resultados apresentados nas Tabelas 4.11 e 4.12, convém citar que:

- a camada de tinta dos corpos-de-prova CR – B e NCR – B foi facilmente destacada com o estilete, dando a impressão de estar completamente solta, sendo que o destacamento ocorreu na interface tinta de aderência / substrato, exatamente como observado no ensaio de aderência por corte em X e por tração;
- a camada de tinta dos corpos-de-prova CR – H, NCR – H, CR – M e NCR – M ofereceu resistência ao destacamento, aumentando a força exercida no estilete foi possível destacar a camada de tinta, porém, o destacamento ocorreu devido à danificação da tinta de aderência (que ainda permaneceu aderida ao substrato).

Tabela 4.11 – Aspecto das bolhas de todos os esquemas de pintura (rompidas e não-rompidas) ao final do ensaio de exposição em câmara de umidade saturada.

Amostra	Antes do rompimento da bolha	Após o rompimento da bolha
CR – B
NCR – B
CR – D
NCR – D
CR – H

Continua...

Continuação da Tabela 4.11

Amostra	Antes do rompimento da bolha	Após o rompimento da bolha
NCR – H
CR – J
NCR – J
CR – M
NCR – M

Tabela 4.12 – Aspecto das películas removidas com estilete de todos os esquemas de pintura ao final do ensaio de exposição em câmara de umidade saturada.

CR – B

NCR – B

CR – D

NCR – D

CR - H

NCR – H

CR – J

NCR – J

CR – M

NCR – M

Da Tabela 4.11, é possível verificar que o rompimento das bolhas com a agulha ocasionou a exposição do substrato nos corpos-de-prova brancos, desengraxados e jateados, fato que não ocorreu com os hidrojateados e os que sofreram ação mecânica, nos quais foi possível observar somente a tinta de aderência (de coloração vermelha), deixando o substrato quase não-exposto. Aliás, pode-se considerar que o aspecto dos corpos-de-prova após remoção da película de tinta com estilete (Tabela 4.12) foi muito próximo ao dos corpos-de-prova que foram submetidos ao ensaio de aderência por tração (Tabela 4.8).

Na Tabela 4.12, é possível observar que os corpos-de-prova brancos, desengraxados e jateados sofreram corrosão do substrato (perceptível pela presença de produtos de corrosão brancos tanto no substrato como na superfície da película de tinta removida) com intensidade muito maior do que à dos corpos-de-prova hidrojateados e de ação mecânica. Nestes últimos, apesar de não estar nítido na tabela, houve corrosão do substrato em alguns pontos em que foi possível remover a tinta de aderência que, no entanto, foi mínima.

Todos estes resultados justificam a **tendência** para o desempenho dos diferentes pré-tratamentos no ensaio de exposição em câmara de umidade saturada. No entanto, o comportamento observado nos esquemas de pintura CR – H, NCR – H, CR – M e NCR – M em relação ao grau de empolamento (Figura 4.19) merece discussão. Isto porque, nestes esquemas de pintura, as bolhas formaram-se, preponderantemente, entre as duas camadas de tinta (tinta de aderência e tinta de acabamento) e não na interface metal / tinta. Portanto, o empolamento, nestes esquemas de pintura, não pode ser associado a fenômenos osmóticos decorrentes da contaminação com sais solúveis da superfície do AZIQ, seguido ou não, da corrosão do substrato.

Storfer e Yuhas (1989) citam que o empolamento osmótico pode ser causado por certos tipos de solventes orgânicos utilizados em algumas formulações (normalmente as tintas são formuladas com uma mistura de diferentes solventes). Solventes ativos, que possuem grupos de natureza polar e hidrofílica, como cetonas, ésteres ou éteres glicólicos, e que apresentam baixa taxa de evaporação, podem ficar retidos na película de tinta, contribuindo, sob condições de imersão em água ou de exposição à alta umidade, na formação de bolhas por empolamento osmótico.

Os autores citam que o processo de secagem da película de tinta normalmente é acompanhado por dois estágios sequenciais. Num primeiro estágio, geralmente os solventes mais voláteis saem da película de tinta por um processo de evaporação convencional. Neste estágio, a taxa de evaporação é governada por fatores como: pressão parcial de vapor de cada tipo de solvente, calor latente de vaporização de cada tipo de solvente e o transporte de cada tipo de solvente através da fina camada de ar em contato com a superfície da tinta.

No segundo estágio, a concentração de solventes na interface película de tinta / ar atinge quase o valor zero, no entanto, abaixo da película de tinta ainda pode permanecer uma considerável quantidade de solventes (de 10% a 20% do conteúdo original). Neste estágio, a taxa de evaporação do solvente remanescente será governada pela taxa de difusão do solvente através da densa e complexa matriz polimérica formada. Neste segundo estágio, o solvente que consegue atingir a superfície externa da película de tinta evapora quase que imediatamente, no entanto, certa quantidade de solvente poderá nunca conseguir atingir a superfície da película durante a vida útil do revestimento. Obviamente, a quantidade de solvente retida é tanto maior quanto mais distante da superfície tinta / ar, ou seja, quanto mais próximo da superfície metal / tinta.

No geral, os solventes que ficam retidos são aqueles de baixa taxa de evaporação. Estes, se apresentarem grupos de natureza polar e hidrofílica, podem então causar empolamento osmótico segundo um mecanismo similar ao descrito no item 2.4.3 para o caso do empolamento decorrente de contaminações de sais solúveis da superfície do substrato. A explicação, então, para a formação de bolhas na interface tinta de aderência / tinta de acabamento para os esquemas de pintura CR – H, NCR – H, CR – M e NCR – M, seria a seguinte:

- a tinta de aderência utilizada, neste estudo, era de secagem rápida, pois era formulada basicamente com cetonas de alta taxa de evaporação (item 3.5). Por esta razão, esta camada não deve ter retido solventes durante o seu processo de cura;
- a tinta de acabamento do presente estudo, por possuir na sua composição solventes a base de glicóis (hidrofílicos) e compostos aromáticos, ambos com baixa taxa de evaporação (item 3.5), deve ter retido solventes. A quantidade de

solvente retida deve ter sido, obviamente, maior na interface tinta de aderência / tinta de acabamento;

- quando exposto a ambiente de alta umidade (câmara de umidade saturada), a camada de tinta absorveu água a qual atingiu toda a película de tinta (até o substrato);
- os solventes hidrofílicos retidos, em maior quantidade na interface tinta de aderência / tinta de acabamento, absorveram água e formaram uma solução concentrada solvente + água. Neste caso, não houve a formação de soluções concentradas salinas na interface AZIQ / tinta de aderência porque os pré-tratamentos de hidrojateamento e de ação mecânica foram capazes de remover mais contaminantes da superfície do AZIQ;
- estabeleceu-se, então, uma diferença de concentração entre a solução concentrada formada na interface tinta de aderência / tinta de acabamento e a superfície externa da tinta de acabamento. Nestas condições, a tinta de acabamento funcionou como uma membrana semipermeável (permeável à água e impermeável ao solvente orgânico hidrofílico). A pressão osmótica gerada pela diferença de concentração acelerou a difusão da água através da camada de tinta de acabamento, gerando as bolhas observadas.

Pelo exposto, concluí-se que a evolução do grau de empolamento no ensaio de exposição à câmara de umidade saturada, apesar de ter sido capaz de diferenciar a eficiência dos pré-tratamentos da mesma maneira que os ensaios de aderência, nem sempre foi relacionada à presença de sais solúveis na interface AZIQ / tinta. O exame visual da película de tinta na interface AZIQ / tinta foi de fundamental importância para explicar a origem das bolhas (se por sais solúveis ou se por solventes hidrofílicos).

4.3.6.2. Ensaio de imersão em água destilada

De forma similar ao ensaio de exposição em câmara de umidade saturada, os resultados dos dois tipos de ensaio de aderência (corte em X e tração) estão apresentados nas Tabelas 4.13.

Também de forma similar ao ensaio de exposição em câmara de umidade saturada, os resultados do grau de empolamento estão apresentados nas Tabelas 4.14 e 4.15 e na Figura 4.20.

No geral, no ensaio de imersão em água destilada, a ordem de desempenho obtida nos ensaios de acompanhamento para os esquemas de pintura estudados foi:

aderência corte em X:

$$\begin{bmatrix} \text{CR-H} \\ \text{NCR-H} \end{bmatrix} > \begin{bmatrix} \text{CR-M} \\ \text{NCR-M} \end{bmatrix} > \text{NCR-B} > \begin{bmatrix} \text{CR-J} \\ \text{NCR-J} \end{bmatrix} > \text{CR-D} > \text{CR-B}$$

aderência à tração (levando em consideração o tipo de falha e, no caso desta ser só adesiva, os valores da força de tração em MPa):

$$\begin{bmatrix} \text{CR-M} \\ \text{NCR-M} \\ \text{NCR-H} \end{bmatrix} > \text{CR-H} > \text{NCR-D} > \text{CR-D} > \text{NCR-J} > \text{CR-J} > \begin{bmatrix} \text{CR-B} \\ \text{NCR-B} \end{bmatrix}$$

grau de empolamento:

$$\text{NCR-H} > \text{CR-H} > \text{NCR-B} > \text{CR-B} > \text{NCR-M} > \text{CR-M} > \text{NCR-D} > \text{CR-D} > \text{NCR-J} > \text{CR-J}$$

Comparando os resultados dos três ensaios de acompanhamento, verifica-se que, diferentemente ao observado para o caso de ensaio de exposição em câmara de umidade saturada, não houve uma mesma **tendência** de comportamento dos resultados obtidos em relação aos ensaios de acompanhamento de aderência e de grau de empolamento, citando-se:

- o desempenho muito superior das amostras CR – H, NCR – H, CR – M e NCR – M verificados nos ensaios de aderência com relação às amostras CR – B e NCR – B, não foi verificado no grau de empolamento;
- os corpos-de-prova não pré-tratados (CR – B e NCR – B) apresentaram mau desempenho quando avaliados pelos dois ensaios de aderência, porém apresentaram um comportamento intermediário entre os tratados mecanicamente (CR – M e NCR – M) e os hidrojateados (CR – H e NCR – H) quando avaliados pelo grau de empolamento, ou seja os pré-tratamentos que até então, foram apontados como os de melhor desempenho. Este resultado parece incoerente, uma vez que, esperava-se que as superfícies mais contaminadas com sais solúveis (CR – B e NCR – B) apresentassem os piores resultados;

Tabela 4.13 – Resultado do ensaio de aderência por corte em X e por tração realizados em corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura, antes e após 1344 h de imersão em água destilada.

Amostra	Aderência por corte em X		Aderência à tração (MPa) Formato: média / desvio padrão	
	Antes do ensaio	Após 1344 h de ensaio	Antes do ensaio	Após 1344 h de ensaio
CR – B	X₀Y₀	X₄Y₄	5,2 / 0,4	1,5 / 0,4
NCR – B	X₀Y₀	X₂Y₁	5,0 / 1,4	2,0 / 0,4
CR – D	X₀Y₀	X₃Y₃	Falha coesiva	4,0 / 0,5
NCR – D	X₀Y₀	X₁Y₁	Falha coesiva	5,0 / 0,5
CR – H	X₀Y₀	X₀Y₀	Falha coesiva	Falha coesiva
NCR – H	X₀Y₀	X₀Y₀	Falha coesiva	Falha coesiva
CR – J	X₀Y₀	X₂Y₂	Falha coesiva	2,9 / 0,8
NCR – J	X₀Y₀	X₂Y₂	Falha coesiva	3,4 / 0,5
CR – M	X₀Y₀	X₁Y₁	Falha coesiva	Falha coesiva
NCR – M	X₀Y₀	X₁Y₁	Falha coesiva	Falha coesiva

Tabela 4.14 – Grau de empolamento – ASTM D 714 (ASTM,1987) – obtido antes e durante a imersão de corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura em água destilada. Os valores apresentados são referentes a faixa dos resultados obtidos de nove corpos-de-prova representativos de cada um dos esquemas de pintura.

Amostra	Tempo de ensaio (h)								
	Grau de empolamento segundo a norma ASTM D 714 (ASTM, 1987)								
	0	168	336	504	672	840	1008	1176	1344
CR – B	10	10	10	10	10	8MD-8D	8D	8D-6MD	8D-6MD
NCR – B	10	10	10	10	10	8F-8M	8M-8D	8D	8D
							6F	6F-6M	6F-6MD
CR – D	10	8F	8F-8M	8F-8MD	8F-8D	8F-8D	8D	8D	8D
							6M	6M	6M
NCR – D	10	10-8F	8F-8M	8F-8M	8F-8M	8F-8D	8F-8D	8M-8D	8D
						6F	6F	6M	6M
CR – H	10	10	10	10	10	10-8M	8F-8M	8F-8M	8F-8M
NCR – H	10	10	10	10	10	10-8F	10-8M	8F-8MD	8F-8D
CR – J	10	8F-8D	8D	8D	8D	8D-6MD	8D-6MD	8D-6MD	8D-6MD
NCR – J	10	8F	8F-8M	8M-8D	8M-8D	8D-6MD	8D-6MD	8D-6MD	8D-6MD
CR – M	10	10	10-8F	8F-8M	8F-8M	8F-8M	8M-8D	8M-8D	8M-8D
NCR – M	10	10-8F	10-8F	10-8F	10-8F	10-8M	8F-8D	8F-8D	8F-8D

Tabela 4.15 – Valores numéricos médios obtidos do grau de empolamento antes e durante a imersão de corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura em água destilada.

Amostra	Tempo de ensaio (h)								
	Valor numérico médio obtido a partir do grau de empolamento (ver Tabela 3.5)								
	0	168	336	504	672	840	1008	1176	1344
CR – B	10	10	10	10	10	6,8	6,0	6,0	6,0
NCR – B	10	10	10	10	10	8,3	7,6	6,7	6,6
CR – D	10	9,0	8,2	7,8	7,6	6,9	6,1	6,1	6,1
NCR – D	10	9,1	8,7	8,7	8,7	7,4	7,0	6,7	6,2
CR – H	10	10	10	10	10	9,4	8,2	8,2	8,2
NCR – H	10	10	10	10	10	9,7	8,7	8,0	8,0
CR – J	10	8,5	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
NCR – J	10	9,0	7,8	6,8	6,6	6,1	6,1	6,1	6,1
CR – M	10	10	9,3	8,6	8,6	8,0	6,2	6,2	6,2
NCR – M	10	9,9	9,4	9,2	9,2	8,6	7,5	7,5	7,3

Figura 4.20 – Evolução da formação de bolhas de corpos-de-prova representativos de todos os esquemas de pintura que foram submetidos à imersão em água destilada.

- para os corpos-de-prova jateados (CR – J, NCR – J) e desengraxados (CR – D e NCR – D), verificou-se uma certa coerência entre os resultados obtidos pelos ensaios de aderência e de grau de empolamento, sendo que para os jateados, assim, como no caso do ensaio de exposição em câmara de umidade saturada, o desempenho foi muito insatisfatório.

Além disso, assim como no ensaio de exposição em câmara de umidade saturada, no geral, para os pré-tratamentos de ação mecânica, hidrojateamento e o jateamento não é nítida a influência negativa da cromatização no desempenho dos esquemas de pintura, porém, para os desengraxados e os brancos, há uma tendência de melhor desempenho para os não-cromatizados.

Para tentar entender as aparentes discrepâncias citadas, assim, como o que foi feito nos corpos-de-prova que foram submetidos ao ensaio de exposição em câmara de umidade saturada, foi observado o aspecto das bolhas e o aspecto da parte interna das bolhas em alguns corpos-de-prova, rompendo-se as mesmas com o auxílio de

uma pequena agulha e tentando-se remover a película de tinta com estilete. As Tabelas 4.16 e 4.17 mostram os resultados obtidos.

Tabela 4.16 – Aspecto das bolhas de todos os esquemas de pintura (rompidas e não-rompidas) ao final do ensaio de imersão em água destilada.

Amostra	Antes do rompimento da bolha	Após o rompimento da bolha
CR – B
NCR – B
CR – D
NCR – D
CR – H

Continua...

Continuação da Tabela 4.16

Amostra	Antes do rompimento da bolha	Após o rompimento da bolha
NCR – H
CR – J
NCR – J
CR – M
NCR – M

Tabela 4.17 – Aspecto das películas removidas com estilete de todos os esquemas de pintura ao final do ensaio de imersão em água destilada.

CR – B **NCR – B** **CR – D** **NCR – D** **CR – H** **NCR – H** **CR – J** **NCR – J** **CR – M** **NCR – M**

Com base nas Tabelas 4.16 e 4.17 e nas observações feitas durante os procedimentos de rompimento das bolhas e da remoção das tintas com estilete, fatos semelhantes aos observados no ensaio de exposição em câmara de umidade saturada, foram observados, a saber:

- o tamanho das bolhas observadas nos corpos-de-prova CR – B, NCR – B era maior do que o dos corpos-de-prova CR – H, NCR – H, CR – M e NCR – M. Estes últimos, por sua vez, apresentavam bolhas extremamente pequenas ao ponto de poderem ser observadas apenas em ângulo rasante;
- a camada de tinta dos corpos-de-prova CR – B e NCR – B foi facilmente destacada, dando a impressão de estar completamente solta, sendo que o destacamento ocorreu na interface tinta de aderência / substrato, exatamente como observado no ensaio de aderência por corte em X e por tração;
- a camada de tinta dos corpos-de-prova CR – H, NCR – H, CR – M e NCR – M ofereceu resistência ao destacamento, aumentando a força exercida no estilete foi possível destacar a camada de tinta, porém, o destacamento ocorreu devido à danificação da tinta de aderência (que ainda permanecia aderida). Isto também leva a supor que as bolhas nestes corpos-de-prova formaram-se por empolamento osmótico causado por solventes hidrofílicos retidos em maior quantidade na interface camada de tinta de aderência / tinta de acabamento e não foi devido à osmose causada pela presença de sais solúveis na interface AZIQ / tinta de aderência.

Um outro fato que chama atenção nos resultados de grau de empolamento apresentados na Figura 4.20 (inclusive comportamento diferente ao observado no ensaio de exposição em câmara de umidade saturada) é que os corpos-de-prova CR – B e NCR – B não apresentaram bolhas nas primeiras 672 h de ensaio. Após este período, o aparecimento de bolhas foi significativo. Esta diferença pode ser explicada da seguinte maneira:

- no ensaio de imersão em água destilada, a velocidade de absorção de água é maior. Assim, uma maior quantidade de água deve ter sido absorvida pela camada de tinta no ensaio de imersão do que no de exposição à umidade saturada, tanto inicialmente como após a formação da solução salina concentrada na interface AZIQ / tinta. Devido à falta de aderência da camada de tinta nos

corpos-de-prova brancos já antes do início dos ensaios de desempenho, a água absorvida deve ter sido acomodada por toda a interface AZIQ / tinta de aderência, evitando o aparecimento de bolhas nas primeiras 672 h de ensaio;

- por outro lado, a velocidade de difusão do oxigênio através da camada de tinta é menor no ensaio de imersão do que no ensaio de exposição em câmara de umidade saturada, pois este gás, proveniente da atmosfera, tem que atravessar a coluna de água no ensaio de imersão e apenas uma fina camada de água no ensaio de exposição à de umidade saturada;
- devido ao acesso restrito de oxigênio, a formação dos produtos de corrosão na interface AZIQ / tinta de aderência foi mais lenta no ensaio de imersão do que no ensaio de exposição à umidade saturada. Uma vez formados os produtos de corrosão de forma localizada, as bolhas começaram a surgir. Isto leva a supor que o empolamento observado, pelo menos nos corpos-de-prova brancos, deve ser consequência da formação dos produtos de corrosão do zinco e não devido ao acúmulo de água. Para confirmar esta hipótese, os corpos-de-prova deveriam ter sido submetidos aos mesmos exames minuciosos durante o decorrer dos ensaios de desempenho.

Os corpos-de-prova desengraxados, pelo fato de terem apresentado teores de contaminação com cloretos próximos aos dos brancos, também poderiam ter seguido este mesmo comportamento. No entanto, o desengraxe deve ter fornecido uma maior limpeza da superfície do AZIQ com relação à contaminação orgânica, o que deve ter levado a uma maior aderência da tinta em sítios não-contaminados organicamente. Esta maior adesão deve ter conferido maior resistência ao espalhamento da água e favorecido o acúmulo localizado de água por processo osmótico. Muito provavelmente, neste caso, inicialmente as bolhas devem ter aparecido pelo acúmulo de água e evoluído lentamente por corrosão. Isto também teria sido confirmado se exames minuciosos tivessem sido feitos no decorrer dos ensaios.

Em relação aos corpos-de-prova jateados, o fato que chamou a atenção foi a rápida evolução do grau de empolamento no início do ensaio e estabilização após queda abrupta. Para entender este comportamento, recorreu-se novamente aos resultados do exame detalhado realizado nos corpos-de-prova ensaiados. Neste caso, a semelhança do que foi observado nas amostras CR – B e NCR – B, a remoção da

camada de tinta foi muito fácil. Sobre a superfície da chapa e na superfície da tinta de aderência, verificou-se a presença de uma grande quantidade de produtos de corrosão localizados. Neste caso, a despeito do acesso restrito de oxigênio, a corrosão ocorreu rapidamente, pois a superfície do AZIQ possuía sítios mais ativos (ver ensaios eletroquímicos mais adiante). O substrato corroeu provavelmente nas regiões não-cobertas pelos resíduos da microesfera de vidro, ocasionando a formação produtos de corrosão localizados que determinaram o aparecimento de bolhas. A diferença fundamental entre os corpos-de-prova brancos e os jateados pode ser, então, atribuída à velocidade de formação dos produtos de corrosão, produtos estes, causadores das bolhas.

Cabe ainda chamar a atenção para um outro detalhe que se observa na Figura 4.20: em muitos corpos-de-prova observa-se, em maior e menor grau, uma estabilização do grau de empolamento. Esta tendência de estabilização do empolamento do zinco pintado, durante a ensaios de corrosão, é citada por Fuente, Flores e Morcillo (2001). Muito provavelmente, isto ocorre depois da formação de uma quantidade crítica de produtos de corrosão que acabam impedindo por efeito barreira a continuidade do processo corrosivo. Um exemplo a ser citado é a evolução das bolhas que foi observada nas amostras jateadas, que por possuírem sítios mais ativos, corroeram rapidamente após a penetração da água na interface metal / tinta e depois estabilizaram. E ainda, esta estabilização foi maior para os corpos-de-prova jateados no ensaio de exposição à umidade saturada, onde a velocidade de corrosão foi certamente maior devido ao maior acesso de oxigênio.

Pelo exposto, concluí-se que a evolução do grau de empolamento no ensaio de imersão em água destilada não foi um ensaio de acompanhamento capaz de mostrar diferenças de desempenho devido à presença de sais solúveis na interface substrato / tinta de aderência.

Finalmente, pode-se afirmar que o ensaio de imersão em água destilada foi mais agressivo para as amostras hidrojateadas (CR – H e NCR – H) e que sofreram ação mecânica (CR – M e NCR – M) do que o ensaio de exposição em câmara de umidade saturada. Conforme já foi citado, como nestas amostras, preponderantemente o mecanismo de formação das bolhas, foi atribuído aos solventes orgânicos de natureza polar retidos na película da tinta de acabamento, era

de se esperar, que num meio no qual a presença de água é maior, o aparecimento de bolhas fosse maior.

4.3.6.3. Ensaio não-acelerado de corrosão

Com relação aos ensaios não-acelerados de corrosão (após um período de doze meses), nas duas estações de ensaio de corrosão atmosférica (item 3.6.3), observou-se pequena perda de aderência nos corpos-de-prova e esta não foi significativamente diferente entre os diferentes esquemas de pintura de modo que fosse possível diferenciar seus desempenhos, exceto para as amostras CR – B e NCR – B ensaiadas na estação da COSIPA (Cubatão), cujos graus de destacamento obtidos foram X_4Y_4 e X_2Y_2 , respectivamente. O fato da não diferenciação do desempenho das amostras, com relação à perda de aderência, está relacionado, muito provavelmente, ao pouco tempo de exposição destas nas estações de corrosão atmosférica, tempo este que não foi suficiente para levar a uma degradação do sistema de pintura aplicado sobre as diferentes amostras de AZIQ, exceto para as citadas neste parágrafo.

O ensaio de aderência por tração também foi realizado nos corpos-de-prova que foram expostas por doze meses nas duas estações de ensaio de corrosão atmosférica. Assim como os resultados do ensaio de aderência por corte em X, nestes corpos-de-prova, não se observaram perdas de aderência significativas de modo que fosse possível diferenciar o seu desempenho. A grande maioria das amostras ainda apresentava falha de aderência coesiva, com exceção das amostras CR – B e NCR – B (expostas na estação de corrosão da COSIPA e do CEPEL), que apresentava falha adesiva.

Foram feitas duas avaliações visuais para a verificação do aparecimento de bolhas: após seis meses e doze meses de exposição nas estações de corrosão atmosférica.

Após seis meses, em ambas as estações, foram observadas alterações somente nas bordas dos corpos-de-prova de alguns esquemas de pintura. Entretanto, estas regiões não foram consideradas válidas para análise.

Após doze meses, assim como na primeira avaliação, notou-se a presença de bolhas nas bordas dos corpos-de-prova de alguns esquemas de pintura. Entretanto, alguns corpos-de-prova já começaram a apresentar bolhas na superfície, citando-se:

- na estação da COSIPA (Cubatão) as amostras CR – B (grau 8D), NCR – B (grau 8M) e CR – D (grau 8MD) e;
- na estação do CEPEL (Rio de Janeiro), a amostra CR – B (grau 8D).

4.3.7. Ensaios eletroquímicos

Foram três os ensaios eletroquímicos realizados: **medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização anódica e curvas de impedância eletroquímica (E.I.E)**. Na Tabela 3.7, foram apresentados os grupos de eletrodos de trabalhos que foram ensaiados e os resultados obtidos também serão apresentados por grupos.

4.3.7.1. Grupo I - Resultados

Com o objetivo de complementar a caracterização da superfície dos substratos sobre os quais foram aplicadas as tintas, foram conduzidos ensaios eletroquímicos com corpos-de-prova representativos das amostras brancas e das amostras submetidas aos diferentes pré-tratamentos antes da aplicação da pintura (grupo I da Tabela 3.7), a saber: medidas de potencial de circuito aberto, E.I.E, seguido da obtenção de curva de polarização anódica.

A Tabela 4.18 apresenta os valores de potenciais de circuito aberto das amostras do grupo I imersas em solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L após estabilização que ocorreu em poucos minutos. Observando esta Tabela, verifica-se que as amostras CR – J, NCR – J, CR – M e NCR – M apresentam os menores valores de potenciais o que indica que as mesmas apresentam mais sítios ativos disponíveis.

Tabela 4.18 – Potencial de circuito aberto após estabilização de corpos-de-prova representativos das amostras do grupo I após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L.

Amostra	Potencial de circuito aberto (mV_{ECS})
CR – B	-1056
NCR - B	-1055
CR – D	-1071
NCR – D	-1051
CR – H	-1070
NCR – H	-1065
CR – J	-1096
NCR – J	-1100
CR – M	-1100
NCR – M	-1092

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam, respectivamente, os diagramas de Bode módulo total de impedância ($|Z|$) e ângulo de fase (θ) obtidos com as amostras do grupo I.

Observando os diagramas da Figura 4.21, verifica-se que os módulos de impedância totais são maiores para as amostras brancas, desengraxadas e hidrojetadas, em comparação às amostras submetidas à limpeza mecânica com esponja e jateadas: fixando-se a frequência de 0,01 Hz, verifica-se que o módulo de impedância total das primeiras é pelo menos uma ordem de grandeza maior do que o das últimas. Além disto, no diagrama de Bode da amostra CR – B (Figura 4.22) verifica-se a presença de pelo menos duas constantes de tempo, uma na zona de alta para média frequência e a outra na zona de baixa frequência. A constante de tempo em alta frequência pode ser associada a óxidos presente na superfície dos eletrodos e a constante de tempo à baixa frequência pode ser associada aos fenômenos faradaicos. Nesta mesma figura, nos diagramas das amostras CR – J, NCR – J, CR – M e NCR – M, nota-se uma constante de tempo na zona de baixa frequência, constante esta que pode ser associada aos fenômenos faradaicos. Para estas amostras, não se percebe uma constante de tempo, em altas frequências o que indica a ausência de uma camada de produtos de corrosão. Estes resultados confirmam àqueles obtidos

com os valores de potenciais de circuito aberto, ou seja, as amostras CR – J, NCR – J, CR – M e NCR – M são as que apresentam as superfícies com mais sítios ativos disponíveis. Um outro fato que pode ser observado é que, nas amostras brancas e desengraxadas, o módulo de impedância total das cromatizadas, em toda a faixa de frequência estudada, é ligeiramente maior do que o das não-cromatizadas. Este fato pode ser devido tanto à presença da própria camada de cromatização como devido ao fato das superfícies cromatizadas estarem mais contaminadas com cloreto o que pode ter levado a uma maior quantidade de produtos de corrosão, fato já discutido no item 4.3.2. Já nas amostras nas quais o pré-tratamento retirou quantidades significativas de cromo e sal de cloreto da superfície (CR – H, CR – M e CR – J, ver Tabela 4.4), a diferença de comportamento entre as cromatizadas e as não-cromatizadas não está bem definida, pois, os valores de impedância totais das primeiras (Figura 4.21) não são sistematicamente maiores, em toda a faixa de frequência estudada.

Figura 4.21 – Diagramas de Bode (módulo total de impedância) de corpos-de-prova representativos de todas as amostras do grupo I em solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L.

Figura 4.22 – Diagramas de Bode (ângulo de fase) de corpos-de-prova representativos de todas as amostras do grupo I em solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L.

Conforme já citado, após a obtenção dos diagramas de Bode para as amostras do grupo I, as curvas potenciodinâmicas de polarização anódica foram obtidas e estão apresentadas na Figura 4.23. Durante o levantamento destas curvas, notou-se a formação de produtos de corrosão brancos na superfície dos eletrodos já nos primeiros minutos de ensaio. A quantidade destes produtos foi aumentando de modo que no final do ensaio todos os eletrodos de trabalho estavam totalmente cobertos com uma espessa camada de produtos de corrosão. Este fato causou uma forte polarização, provavelmente de resistência, o que invalida a análise comparativa das curvas para altos valores de potencial. Assim sendo, considerou-se, como região adequada para análise comparativa, os trechos iniciais das curvas (baixas sobretensões). Para melhor visualização, substituiu-se o valor do potencial aplicado pelo valor da sobretensão (ver Figura 4.24).

Figura 4.23 – Curvas de polarização anódicas obtidas com corpos-de-prova representativos de todas as amostra do grupo I em solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L.

Figura 4.24 – Mesmas curvas de polarização da Figura 4.23, evidenciando as regiões de baixas sobretensões.

Observando a Figura 4.24, verifica-se que as curvas das amostras CR – J, NCR – J, CR – M e NCR – M estão menos polarizadas do que as das demais o que novamente indica que estas amostras são as que estão com as superfícies com maior disponibilidade de sítios ativos. Dentre as jateadas e as mecânicas, é nítida a menor polarização das primeiras.

Considerando os valores de potencial de circuito aberto, os dados de impedância e as curvas de polarização, fica evidente que as amostras CR – J, NCR – J, CR – M e NCR – M são as que apresentam a superfície com mais sítios ativos disponíveis. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por meio de análises químicas e de exames microscópicos que mostraram que o jateamento e o tratamento mecânico foram capazes de retirar significativamente tanto as contaminações com sais de cloreto solúveis e insolúveis quanto os óxidos e a camada de cromatização, disponibilizando desta forma, mais sítios ativos em suas superfícies.

Pelos motivos contrários, as amostras CR – B, NCR – B, CR – D e NCR – D foram as que apresentaram a superfície com menos sítios ativos disponíveis. O grau de oxidação superficial das amostras explica estes resultados. As amostras CR – H e NCR – H apresentaram um grau de ativação da superfície intermediário em relação às amostras já citadas anteriormente.

4.3.7.2. Grupo II - Resultados

A Figura 4.25 apresenta as leituras de potencial de circuito aberto com o tempo (leitura realizada na água destilada), representativas das amostras do grupo II, cujos diagramas de Bode de impedância estão apresentados nas Figuras 4.26 a 4.30.

Observando a Figura 4.25, e conforme já citado no item 3.8 não foi possível medir o potencial de circuito aberto para curtos tempos de imersão. Isto se deve ao fato da tinta apresentar uma resistência muito elevada. A partir do 15º dia já foi possível a obtenção dos valores de potencial de circuito aberto, o que indica que a tinta estava absorvendo água. Neste tempo, a amostra CR – B apresentou menor valor de potencial seguida pelas amostras NCR – B e NCR – D. Entre 15 dias e 45 dias todas as amostras apresentaram, em maior ou menor grau, diminuição do valor de potencial de circuito aberto e entre 45 e 60 dias verificou-se uma estabilização

destes valores. Estes valores mostram claramente que a penetração da água ocorreu em todas as amostras em maior ou menor grau.

Figura 4.25 – Curvas de potencial de circuito aberto (em água destilada) versus tempo para as amostras do grupo II.

As Figuras 4.26 a 4.30 apresentam os diagramas de Bode (módulo total de impedância e ângulo de fase) obtidos com corpos-de-prova representativos de todas as amostras antes e após imersão em água destilada. Convém mencionar que antes do levantamento das curvas de impedância, a água era trocada por uma solução de sulfato de amônio 0,1 mol/L e, após o levantamento das curvas, era feita a troca desta solução por água destilada após lavagem cuidadosa da célula do ensaio e assim mantido até a próxima medição. Com o objetivo de auxiliar a discussão dos resultados de impedância obtidos, do mesmo modo como foi feito nos ensaios acelerados de corrosão, tentou-se remover as películas de tinta dos corpos-de-prova que foram submetidos ao ensaio de E.I.E (ao término do ensaio). Na Tabela 4.19 é possível verificar o aspecto do AZIQ após este procedimento.

Figura 4.26 – Diagramas de Bode (módulo total de impedância e ângulo de fase) para as amostras CR – B e NCR – B (grupo II) após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L, antes e após diferentes períodos de imersão em água destilada.

Figura 4.27 – Diagramas de Bode (módulo total de impedância e ângulo de fase) para as amostras CR – D e NCR – D (grupo II) após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L, antes e após diferentes períodos de imersão em água destilada.

Figura 4.28 – Diagramas de Bode (módulo total de impedância e ângulo de fase) para as amostras CR – H e NCR – H (grupo II) após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L, antes e após diferentes períodos de imersão em água destilada.

Figura 4.29 – Diagramas de Bode (módulo total de impedância e ângulo de fase) para as amostras CR – J e NCR – J (grupo II) após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L, antes e após diferentes períodos de imersão em água destilada.

Figura 4.30 – Diagramas de Bode (módulo total de impedância e ângulo de fase) para as amostras CR – M e NCR – M (grupo II) após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de amônio 0,1 mol/L, antes e após diferentes períodos de imersão em água destilada.

Tabela 4.19 – Aspecto dos substratos dos corpos-de-prova representativos de todas as amostras do Grupo I, após a retirada da camada de tinta ao final do ensaio de E.I.E.

CR - B

NCR - B

CR - D

NCR - D

CR - H

NCR - H

CR - J

NCR - J

CR - M

NCR - M

Observando as Figuras 4.26 a 4.30, verifica-se que após 15 dias de imersão todas as amostras apresentaram uma constante de tempo, associada a um comportamento capacitivo, indicando que a camada de tinta ainda apresentava boas propriedades de barreira.

Com o aumento do tempo de exposição, verifica-se que as amostras CR – B e NCR – B apresentaram as maiores perdas de comportamento capacitivo, sendo que a segunda, apresentou um melhor desempenho. Para as amostras CR – B verifica-se, por exemplo, o aparecimento de três constantes de tempo (duas a altas frequências e uma a baixa frequência) a partir de 45 dias de exposição. A camada de tinta e a de óxidos são detectadas em altas frequências, já a superfície de AZIQ é detectada em baixas frequências, o que pode explicar o aparecimento destas três constantes. Da Figura 4.25, observa-se que, no geral, as amostras CR – B e NCR – B tiveram as quedas mais abruptas de potencial, o que explica os resultados obtidos. Observando a superfície do AZIQ branco, após a retirada da camada de tinta (Tabela 4.19, CR – B e NCR – B), verifica-se a formação de pontos brancos indicativos da corrosão do substrato de zinco, o que é concordante com a evolução observada nos diagramas de E.I.E.

Com base nos ensaios de E.I.E, é possível esclarecer os resultados obtidos para as amostras CR – B e NCR – B no ensaio de imersão em água destilada com relação à evolução do grau de empolamento (item 4.3.6.2). Pelos diagramas obtidos ficou clara a degradação do revestimento em tempos menores do que 30 dias de ensaio, o que não foi percebido no ensaio de imersão em água destilada, no qual, em 674 h (aproximadamente 30 dias) não foi observada a presença de bolhas. É provável que nos primeiros 30 dias de ensaio, a perda do comportamento capacitivo deve ter ocorrido devido à contínua penetração de água (assim, como proposto no ensaio de imersão em água destilada) e a partir deste tempo um processo corrosivo deve ter iniciado.

Considerando agora os diagramas das amostras CR – J e NCR – J (Figura 4.29), praticamente não se verificou evolução do sistema com o tempo de imersão, especialmente para o CR – J. Se fossem considerados apenas os diagramas da Figura 4.29, concluir-se-ia que estas amostras apresentaram um bom desempenho, o que contradiz as conclusões obtidas nos ensaios já descritos e discutidos (item 4.3.6.1 e

item 4.3.6.2). Esta mesma contradição seria verificada, ao se observar as superfícies dos corpos-de-prova CR - J e NCR - J após o levantamento das curvas de E.I.E. mostradas na Tabela 4.19: estas superfícies apresentaram grande quantidade de produtos de corrosão, sendo que a película de tinta foi quase que totalmente removida. Considerando a discussão apresentada para os ensaios de imersão em água destilada (item 4.3.6.2), é possível afirmar que a não-evolução dos diagramas de impedância para as amostras CR - J e NCR - J tenha se dado devido à rápida corrosão do substrato que desacelerou a degradação da tinta (penetração da água), diferentemente das amostras brancas (CR - B e NCR - B) nas quais se nota uma nítida degradação do revestimento.

Quanto às amostras CR - H, NCR - H, CR - M e NCR - M, os diagramas de Bode (Figuras 4.28 e 4.30, respectivamente) mostraram pouca evolução do sistema, o que indicaria o seu bom desempenho, fato observado nos demais ensaios, já apresentados e discutidos. Observando o aspecto da superfície dos corpos-de-prova após o levantamento dos diagramas de impedância e da remoção da camada de tinta (Tabela 4.19), chega-se à mesma conclusão: o hidrojateamento e a ação mecânica foram eficazes. Neste caso, pode-se atribuir a evolução dos diagramas de impedância destas amostras à baixa penetração de água no revestimento.

Conclusões contraditórias são obtidas com as amostras desengraxadas: enquanto os diagramas de Bode indicam mínima evolução do sistema, o exame das superfícies dos corpos-de-prova após o levantamento das curvas de impedância (Tabela 4.19) indica um comportamento intermediário entre os de mau desempenho (brancos e jateados) e os de bom desempenho (os hidrojateados e os de ação mecânica), conclusão esta semelhante à obtida nos ensaios de exposição à umidade saturada (item 4.3.6.1) e de imersão em água destilada (4.3.6.2). O mecanismo responsável pela evolução dos diagramas destas pode ser o mesmo atribuído às amostras brancas, entretanto, como as amostras desengraxadas possuíam menores contaminações com sal, é possível que a penetração de água nos primeiros 30 dias de imersão tenha se dado com uma menor velocidade e, a partir deste tempo, o processo corrosivo do substrato também tenha iniciado.

Considerando todos os resultados obtidos com as amostras do grupo II, conclui-se que a técnica de impedância eletroquímica, por si só, não se mostrou

adequada para classificar a eficiência dos diferentes esquemas de pintura estudados, no entanto, foi útil para esclarecer o comportamento de alguns esquemas de pintura nos ensaios acelerados de corrosão.

Para esclarecer o comportamento da evolução destes esquemas de pintura na E.I.E, foi necessário lançar mão de exames complementares da superfície dos corpos-de-prova após o levantamento das curvas e dos resultados obtidos por outras técnicas. Estas mesmas observações já foram relatadas na literatura por Margarit-Mattos et al (2005). Os autores citam que há revestimentos que apresentam comportamentos não-clássicos de impedância e que explicações para a variação dos parâmetros eletroquímicos destes revestimentos exigem conhecimentos sobre os processos físico-químicos na película durante a exposição, e que, nestes casos, o uso de técnicas analíticas complementares é absolutamente indispensável.

QUINTO CAPÍTULO

5. DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS

A presença de contaminantes salinos solúveis, de óxidos e/ou hidróxidos não-aderentes e de óleos e graxas na interface metal / tinta tem um efeito prejudicial no desempenho das tintas. Por isto, é consenso, de que metais a serem pintados devem ser pré-tratados com o objetivo de eliminar tais compostos.

Neste trabalho, foram utilizados corpos-de-prova de AZIQ, contaminados com sais solúveis de cloreto provenientes do próprio processo de ZIQ, pois, pretendia-se verificar a eficiência dos pré-tratamentos de pintura realizados na remoção de tais resíduos, associando esta ação ao desempenho das tintas aplicadas. Além disto, o efeito da cromatização do processo de ZIQ no desempenho dos esquemas de pintura também foi abordado.

Com base nos resultados obtidos do presente estudo, foi possível alcançar os objetivos propostos. A seguir, separadamente será apresentada uma discussão geral dos resultados obtidos estruturada nos objetivos propostos.

5.1. Contaminação do AZIQ com cloreto devido ao processo de ZIQ

Foi verificado que o processo de zincagem possui etapas e procedimentos de execução que podem ocasionar a contaminação com cloreto solúvel do revestimento de zinco. As variáveis que podem determinar diferentes graus de contaminação podem estar relacionadas:

- ao prestador de serviço;
- num mesmo prestador de serviço, ao dia de operação;
- ao lançamento ou não-lançamento de sal de NH_4Cl ;
- ao procedimento adotado pelo operador para lançar o sal de NH_4Cl sobre as peças;
- à atmosfera do ambiente industrial do prestador de serviço e;
- à frequência de renovação das águas de resfriamento e da cromatização.

Assim, o grau desta contaminação depende de vários fatores inerentes ao processo e ao procedimento utilizado pelas prestadoras de serviço. Por isto, os resultados obtidos no que se referem ao grau de contaminação com cloretos, neste estudo, não podem ser generalizados.

Convém enfatizar que, dentre os fatores listados, os mais relevantes são: a aplicação adicional do NH_4Cl sólido durante o processo de ZIQ e as etapas de resfriamento e/ou de cromatização, devido ao arraste de cloreto das etapas anteriores para dentro dos tanques correspondentes.

Além de contaminação por cloreto solúvel sobre o AZIQ, neste trabalho foi possível verificar também a presença de compostos de cloreto insolúveis (*simonkolleita*) provenientes também do processo de ZIQ, fato não citado na literatura consultada, na qual, a presença deste composto sempre foi atribuída ao AZIQ contaminado, exposto a atmosferas naturais.

5.2. Efeito da contaminação com sal de cloreto no desempenho dos esquemas de pintura

Exceto para as amostras que sofreram pré-tratamento de jateamento (CR – J e NCR – J), o desempenho dos esquemas de pintura estava relacionado com o grau de contaminação superficial com cloreto da superfície do AZIQ. As amostras menos contaminadas com cloreto apresentaram os melhores desempenhos.

Conforme já citada, na revisão da literatura, a presença de contaminantes solúveis na interface metal / tinta tem um efeito nocivo no desempenho dos esquemas de pintura, pois:

- aumenta a condutividade do eletrólito;
- dificulta a passivação da superfície e formação de produtos de corrosão insolúveis;
- induz a uma maior absorção de água por processo osmótico.

Verificou-se que os piores desempenhos obtidos foram com as tintas aplicadas sobre o AZIQ que não recebeu pré-tratamento (CR – B e NCR – B). Inclusive, nos ensaios não-acelerados de corrosão, as amostras brancas (juntamente com a CR – D) foram as primeiras que apresentaram falhas. Nestas, os níveis médios de contaminação superficial com cloreto variou de $2,9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a $6,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Estes

níveis estão de acordo com os obtidos por Fragata et al. (2002), no qual foram observadas falhas prematuras de esquemas de pintura aplicados sobre o AZIQ contaminado com cloreto, devido ao processo de zincagem. Tais falhas foram observadas em ensaios acelerados e não-acelerados de corrosão.

5.3. Efeito da cromatização no desempenho dos esquemas de pintura

No geral, as amostras cromatizadas apresentaram desempenho inferior em relação às amostras não-cromatizadas. Este fato não foi observado para as amostras hidrojetadas, tratadas mecanicamente e jateadas pelo fato dos tratamentos terem removido quase que totalmente a camada de cromatização, além de terem removido mais eficientemente as outras contaminações como cloretos, óxidos e hidróxidos tanto das amostras cromatizadas como das não-cromatizadas.

Pelos resultados da determinação dos teores de cloreto superficiais, verificou-se que as amostras cromatizadas tiveram um teor de contaminação de cloreto cerca de duas vezes maior do que o das não-cromatizadas. No entanto, somente para as amostras CR – B / NCR – B e R – D / NCR – D, cujas contaminações com cloreto solúvel foram maiores, as diferenças de desempenho com relação ao parâmetro cromatização ou não-cromatização foram maiores. Assim, é possível que as amostras cromatizadas apresentaram desempenho inferior em relação às não-cromatizadas devido à maior contaminação com cloreto solúvel. Pode-se, no entanto, levantar a hipótese de que a presença de sais solúveis de Cr^{6+} na interface metal / tinta, também, tenha contribuído no mau desempenho das amostras cromatizadas, visto que o Cr^{6+} por ser solúvel também possa ter contribuído para o processo inicial de empolamento das amostras (devido a processo osmótico).

Para verificar realmente, o efeito da cromatização nos esquemas de pintura, é necessária a realização de um outro estudo no qual, chapas de aço-carbono zincadas sejam cromatizadas numa solução isenta de contaminação salina. É de opinião do autor (a ser ou não comprovada) de que mesmo sem contaminação salina, a cromatização tenha um efeito nocivo para a aderência das tintas devido aos fenômenos osmóticos comentados neste trabalho. Entretanto, muito provavelmente, neste caso, as bolhas seriam formadas somente devido à rápida absorção de água pela

película (como consequência da osmose), não sendo seguida por processo corrosivo devido ao caráter inibidor da camada de cromatização.

5.4. Desempenho dos pré-tratamentos dos esquemas de pintura

Apresenta-se, a seguir, uma discussão do desempenho de cada pré-tratamento de pintura executado ou não (amostras brancas), no desempenho das tintas aplicadas sobre AZIQ.

5.4.1. Sem pré-tratamento (amostras brancas)

As amostras referência deste estudo (brancas) foram, como esperado, as que tiveram o pior desempenho dos esquemas de pintura. Atribuí-se o pior desempenho destas às maiores contaminações com cloreto e ao maior grau de oxidação de suas superfícies.

5.4.2. Desengraxe com solvente orgânico

Em comparação às amostras brancas, o desengraxe com solvente orgânico não proporcionou uma melhoria de desempenho significativo das tintas aplicadas sobre o AZIQ. A redução no teor de contaminação com cloreto (provavelmente devido a uma ação mecânica dos panos embebidos com solvente na superfície destas) e a remoção de possíveis óleos e graxas do processo industrial devido à ação dos solventes pode explicar o melhor desempenho das amostras desengraxadas em relação às amostras brancas.

Pelos resultados na análise por EDS em MEV, verificou-se que com relação à oxidação de suas superfícies, as amostras desengraxadas tiveram as mesmas características das amostras brancas. Assim, a associação da presença destes óxidos / hidróxidos na superfície do AZIQ, juntamente com sais solúveis de cloreto também explica o mau desempenho das tintas aplicadas nas amostras desengraxadas.

5.4.3. Hidrojateamento a alta pressão

O hidrojateamento a alta pressão foi um dos tratamentos que proporcionou melhor desempenho das tintas aplicadas sobre o AZIQ. Os menores teores de cloreto e o menor grau de oxidação nos corpos-de-prova que foram submetidos a este pré-tratamento explicam os resultados de desempenho obtidos.

Fazendo-se uma comparação de desempenho com as amostras desengraxadas, é possível verificar que as amostras hidrojateadas tiveram um desempenho muito superior. Entretanto, com relação à contaminação com cloreto superficial, verifica-se que as amostras desengraxadas tiveram teores máximos e médios de cloreto ($2,9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) não muito superiores em relação aos encontrados nas amostras hidrojateadas ($2,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Assim, em relação a este parâmetro, a contribuição dos cloretos insolúveis na análise por extração das amostras hidrojateadas deve ter sido mais significativa do que a verificada nas amostras desengraxadas. Aliando a este fator, o maior grau de oxidação das amostras desengraxadas explica seu pior desempenho em relação às hidrojateadas.

5.4.4. Jateamento abrasivo ligeiro

Juntamente com as amostras brancas, este pré-tratamento foi um dos que proporcionou os piores desempenhos das tintas aplicadas sobre o AZIQ, apesar dos menores teores de cloreto e de oxidação superficial encontrados nos corpos-de-prova pré-tratados por este método.

Neste sentido, convém mencionar que as amostras CR – J e NCR – J, juntamente com as amostras CR – M e NCR – M (todas não-pintadas) foram as que apresentaram as superfícies mais sítios ativos disponíveis e com menor grau de oxidação. A princípio este parâmetro, juntamente com os teores de contaminação com cloreto encontrados levaria a supor que as tintas aplicadas sobre estas amostras deveriam ter tido desempenho semelhantes, fato este que claramente não foi observado.

Para as amostras CR – J e NCR – J atribui-se o mau desempenho à presença uniforme de resíduos do abrasivo utilizado no pré-tratamento, que de fato foram observados por análise por EDS e obtenção de imagens em MEV, que além de dificultarem a aderência da tinta de aderência ao substrato de AZIQ, cobriram

parcialmente a superfície do AZIQ, deixando pontos localizados ativos para a ocorrência de corrosão. As amostras CR – J e NCR – J foram as que apresentaram bolhas mais uniformemente distribuídas por toda a área dos corpos-de-prova submetidos aos ensaios acelerados de corrosão.

5.4.5. Ação mecânica com esponja abrasiva e água quente

Pelos mesmos motivos atribuídos ao hidrojateamento, este pré-tratamento foi um dos que melhor proporcionou um bom desempenho das tintas aplicadas sobre o AZIQ.

5.5. Ensaios realizados

Neste trabalho, procurou-se por meio de ensaios acelerados e não-acelerados de corrosão, de ensaios eletroquímicos e de acompanhamento de desempenho (grau de empolamento e ensaios de aderência), associados à caracterização físico-química de superfície, estudar a influência de alguns pré-tratamentos de pintura no desempenho de tintas aplicadas sobre o AZIQ.

Foi verificado que, para os ensaios não-acelerados de corrosão, seria necessário um tempo maior de exposição para que a diferenciação de desempenho dos diferentes esquemas de pintura fosse detectada. Apesar de que com um ano de exposição, já foi possível observar que as amostras CR – B, NCR – B e CR – D apresentaram falhas de desempenho.

O acompanhamento de desempenho por meio do grau de empolamento, nos ensaios acelerados de corrosão, foi capaz de diferenciar a eficiência dos pré-tratamentos somente no ensaio de exposição em câmara de umidade saturada, diferentemente dos ensaios de aderência de tinta (ao final dos dois ensaios acelerados), que foi capaz de diferenciar a eficiência dos pré-tratamentos em ambos os ensaios acelerados de corrosão.

Ainda com relação ao grau de empolamento (para os dois ensaios acelerados de corrosão), foi verificado que este nem sempre esteve associado à presença de sais solúveis na interface AZIQ / tinta (objeto deste estudo), pois, em alguns casos a origem do empolamento foi atribuído aos solventes hidrofílicos presentes na película de tinta. O exame visual da película de tinta na interface AZIQ / tinta foi de

fundamental importância para explicar a origem das bolhas (se por sais solúveis ou se por solventes hidrofílicos).

Neste estudo, o exame da película de tinta na interface AZIQ / tinta no local de formação das bolhas não foi realizado durante todo o decorrer dos ensaios acelerados de corrosão. Se estes tivessem sido realizados, a formação das bolhas poderia ser melhor acompanhada, o que facilitaria a proposição de um mecanismo mais preciso para a formação destas, nos diferentes esquemas de pintura.

Os ensaios eletroquímicos realizados foram de fundamental importância para explicar os diferentes desempenhos dos esquemas de pintura obtidos pois:

- mostraram que as amostras jateadas (CR – J e NCR – J) e tratadas por ação mecânica (CR – M e NCR – M) possuíam uma disponibilidade de sítios ativos maior. Para as amostras jateadas a associação deste estado eletroquímico, juntamente com os resíduos de abrasivo, explicaram o seu desempenho;
- mostraram que amostras brancas (CR – B e NCR – B), por meio da E.I.E, já estavam sofrendo um processo de degradação da película de tinta que não foi percebida no início do ensaio acelerado de corrosão de imersão em água destilada.

Ainda com relação aos ensaios eletroquímicos, com base nos resultados obtidos pela E.I.E. verificou-se que esta técnica, isoladamente, não se mostrou adequada para classificar a eficiência dos diferentes esquemas de pintura estudados. Para esclarecer o comportamento da evolução destes esquemas de pintura na E.I.E, foi necessário lançar mão de exames complementares da superfície dos corpos-de-prova.

SEXTO CAPÍTULO

6. CONCLUSÕES

O processo não-contínuo de zincagem por imersão a quente (ZIQ) possui etapas que podem ocasionar a contaminação da superfície do aço-carbono zincado por imersão a quente (AZIQ) com sais solúveis de cloreto devido: ao procedimento adotado no processo, de lançamento de NH_4Cl durante a saída das peças do banho de zinco fundido ou ao acúmulo de sais nas águas de lavagem ou de cromatização. Esta contaminação determina a formação de compostos solúveis e insolúveis (*simonkolleita*), este último bastante aderente, sobre o AZIQ.

Se contaminações significativas de cloretos solúveis estiverem presentes na superfície do AZIQ, problemas de desempenho de esquemas de pintura podem ocorrer, o que torna necessária a realização de pré-tratamentos adequados, tanto para a remoção de tais resíduos como para a remoção de óxidos / hidróxidos.

Dentre os pré-tratamentos para pintura realizados neste estudo verificou-se que:

- o desengraxe com solvente orgânico não proporcionou uma melhoria de desempenho significativa das tintas aplicadas sobre o AZIQ;
- o jateamento abrasivo ligeiro foi insatisfatório para a melhoria do desempenho. A presença de resíduos do abrasivo utilizado na superfície do AZIQ muito possivelmente teve papel fundamental neste comportamento;
- a ação mecânica e o hidrojateamento foram os pré-tratamentos que proporcionaram os melhores desempenhos. Nestes, o grau de oxidação superficial e o teor de cloretos, foram menores do que o tratamento de desengraxe.

No geral, as amostras cromatizadas tiveram desempenho inferior em relação às amostras não-cromatizadas. O fato das amostras cromatizadas terem apresentado maiores teores de cloreto pode explicar este resultado.

SÉTIMO CAPÍTULO

7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Como trabalho futuro sugere-se a realização de um estudo no qual chapas de AZIQ sejam cromatizadas, na ausência de contaminação com sais de cloreto, para verificar somente o efeito do Cr^{6+} nos processos de empolamento. Como uma técnica auxiliar, sugere-se o uso da Sonda *Kelvin* de Varredura (SKP – *Scanning Kelvin Probe*) que, sendo um ensaio não-destrutivo, poderia ser usada como ensaio de acompanhamento dos ensaios de corrosão. Com isto, nas bolhas formadas, poderiam ser varridos e mapeados os potenciais de circuito aberto do substrato, na tentativa de verificar e identificar a transição dos fenômenos que ocorrem nas bolhas: de um fenômeno osmótico para um processo corrosivo. Além disto, sugere-se o acompanhamento da evolução das bolhas no AZIQ pintado por meio de ensaios destrutivos de observação da película de tinta e do substrato e a realização de ensaios de aderência, durante as avaliações parciais dos ensaios acelerados de corrosão.

REFERÊNCIAS*

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1983. NBR 8095: material metálico revestido e não-revestido – corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada Rio de Janeiro. 4p.

_____. 1987. NBR 11003: tintas – determinação da aderência. Rio de Janeiro. 5p.

_____. 1990a. NBR 7398: produto de aço ou ferro fundido revestido de zinco por imersão a quente – verificação da aderência do revestimento. Rio de Janeiro. 5p.

_____. 1990b. NBR 7400: produto de aço ou ferro fundido – revestimentos de zinco por imersão a quente – verificação da uniformidade do revestimento. Rio de Janeiro. 4p.

ALMEIDA, M.E.M.; MORCILLO, M. Corrosão atmosférica do zinco. In: **Corrosion y proteccion de metales em las atmósferas de iberoamericana, Parte I – Mapas de Iberoamerica de Corrosividad Atmosférica (Proyecto MICAT, XV.1/CYTED)**. Madrid: 1998, p. 519-545, ISBN: 84-93-0448-1-4

ALMEIDA, N.L. **Influência de inibidores atóxicos de corrosão no desempenho de tintas a base d'água**. 2003. p. 21-28, 29-34. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, PMT, Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

ALMEIDA, N.L.; PANOSSIAN Z. **Corrosão atmosférica 17 anos**. IPT: São Paulo, 1999, p.33

AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION. **Duplex systems: painting over hot dip galvanized steel**. 1998. 17p. Disponível em: http://www.galvanizeit.org/publications/pdf_files/PT-DS-98.pdf. Acesso em 04 set. 2002.

* De acordo com:

ABNT – *Associação Brasileira de Normas Técnicas*. 2000. NBR 6023: *informação e documentação – referências – elaboração*. Rio de Janeiro. 22 p.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. **Evaluation of Coating Systems with Zinc-Rich Primers**, Washington D.C., AASHTO R 31-02, Disponível em http://data.ntpep.org/ssc/SSC_references.asp, Acesso em 21 dez. 2004, s.d.

ASTM – **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**. 1987a. D 714: standard test method for evaluating degree of blistering of paints. Philadelphia. 5p.

_____. 1997. A 123: standard specification for zinc (hot-dip galvanized) coatings on iron and steel products. Philadelphia. 9p.

_____. 1998. B 633: standard specification for electrodeposited coatings of zinc on iron and steel. Philadelphia. 5p.

_____. 1999a. A 653: standard specification for steel sheet, zinc-coated (galvanized) or zinc-alloy coated (galvannealed) by the hot-dip process. Philadelphia. 9p.

_____. 1999b. D 6386: standard practice for preparation of zinc (hot-dip galvanized) coated iron and steel and hardware surfaces for painting. Philadelphia. 7p.

BARROS, E.V. Os revestimentos e a adesão sobre superfícies. **Tintas & Vernizes**, São Paulo, n.87, jan.fev., ano XXVIII, p. 34-37, 1988.

BIESTEK, T.; WEBER, J. **Electrolytic and chemical conversion coatings: A concise survey of their production, properties and testing**. Poland: Portcullis Press Ltd., 1976. 1st ed. p. 10-16. ISBN 0 90199478 2.

BREVAL, E.; RACHLITZ, M. Hot-dip galvanized steel – Surface-structures and adhesion of paints. **Journal of Materials Science**, London, v.23, n.5, p.1835-1840, 1988.

CHUNG, S.C.; SHIU, M.S.; SHIH, H.C. On the initial stages of zinc atmospheric corrosion in the presence of chloride In: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 14., 1999, Cape Town. **Proceedings...** Cape Town: International Corrosion Council, 1999, CD ROM.

CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**. Califórnia: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. 2. ed. p. 286-287. ISBN 0-201-0174-3.

De COOMAN, B.C.; De WIT, K.; WICHERN C.M. Influence of texture on the electro-galvanized Zn coating formability in absence of die contact. **Steel Research**, Dusseldorf, v. 73, n. 11, p. 498-507, 2002

DI SARLI, A.R. **Estudio del comportamineto de Sistemas Metal/Cubierta Orgánica Protectora Contra la Corrosión**. 1997. p. 14. Tese (doutorado em Engenharia) – Departamento de Ingeniería Química da Facultad de Ingeniería da Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Argentina.

DAAM GALVANIZING INC. **Galvanizing Reactive Steels**. DAAM Galvanizing Site. Disponível em: <http://www.daamgalvanizing.com/design/reactivesteels.aspx>. Acesso em 2 set. 2002, s.d.

DEFLORIAN et. al., Statistical analysis of salt spray and EIS testing data concerning organic coated metals. **Journal of Corrosion Science and Engineering (JCSE)**, United Kingdon, v. 2, paper 11, Disponível em: <http://www2.umist.ac.uk/corrosion/JCSE/Volume2/Paper11/v2p11.html>, Acesso em: 09 set. 2005, s.d.

DOMINGUES, M.L. Zincagem por imersão a quente (galvanização a fogo). **Tratamento de Superfície**, São Paulo, n. 46, p. 36-41, ago./set., 1990.

EIJNSBERGEN, J.F.H., 1978. The interface zinc-coated steel-paint. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, Washington, v.17, n.2, p.183-184 , 1978.

FRAGATA et al. Desempenho anticorrosivo de esquemas de pintura convencionais aplicados em aço-carbono e em aço galvanizado. In: **Corrosão e Protecção de Metais nas Atmosferas da Iberoamérica, Parte II – Protecção anticorrosiva de metais nas atmosferas da Iberoaméricas (Rede Temática PATINA XV.D/CYTED)**. Madrid: 2002, p. 343-410, ISBN: 84-930448-2-2.

FERREIRA et al., 2002. Propriedades de Epóxis Utilizados no Recobrimento Interno de Oleodutos e Gasodutos. **Polímeros**, São Carlos, v. 12, n. 3, p 180 – 187, ISSN 0104-1428. 2002.

FUENTE, D.; FLORES, S.; MORCILLO, M. Deterioration of paints systems applied on zinc substrates contaminated with soluble salts. **Progress in Organic Coatings**, Elsevier, v. 41, p. 183-190, 2001.

GALVANIZERS ASSOCIATION OF AUSTRALIA. **Mechanical proprieties of galvanized steels**. 1p. Disponível em: <http://www.gaa.com.au/page15.pdf>. Acesso em 10/nov. 2005, s.d.

GAMRY INSTRUMENTS. **Measuring the open lead curve of your EIS system**. Disponível em: http://www.gamry.com/App_Notes/open_lead.htm Acesso em 05 out. 2004, s.d.

GABRIELLI et al. Investigation of zinc chromatation. Application of QCM-ICP coupling. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 48, p. 965-976, 2003.

GIMÉNEZ S.; MORCILLO M. Influencia de los contaminantes FeSO₄ y NaCl em la intercara acero/pintura em la corrosión del acero. **Afinidad**, Barcelona, v. 46, n. 422, p. 345-348, jul.ago., 1989.

GNECCO, C. Wash primer X Epóxi isocianato. **Tintas & Vernizes**, São Paulo, n. 88, p. 37-39, ano XXVIII, abr. maio, 1988.

GOMEZ et al., 1994. Painting of weahtered galvanized steel. **JOCCA – Surface Coatings International**, Middlesex, v. 77, n. 1, Jan., p. 20-25, 1994.

GRAY, L.G.S.; APPLEMAN, B.R. Electrochemical impedance spectroscopy: a tool to predict remaining coating life. **Journal of Protective Coatings & Linings**, Pittsburgh, v. 20, n. 2, p. 66-74, 2003.

GREENFIELD, D; SCANTLEBURY, D. The Protective Action of Organic on Steel: A Review. **Journal of Corrosion Science and Engineering (JCSE)**, United Kingdom, v. 3, paper 5. Disponível em: <http://www.jcse.org/volume3/paper5/v3p5.html>. Acesso em: 19 maio. 2003, s.d.

HARE, C.H. Coating problems on zinc substrates. **Journal of Protective Coatings**, v. 15, n. 10, p. 17-37, Oct., 1998.

INTERNATIONAL PROTECTIVE COATINGS. s.d. Hydroblastings Standards. Disponível em: http://www.international-pc.com/pc/technical/tech_papers/hydrophot.asp. Acesso em 10 nov. 2005., s.d.

ISO – INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. 1987. ISO 3696: water for analytical laboratory use – specification and test methods. Geneva. 5p.

_____. 1991. ISO 2063: metallic and other inorganic – thermal spraying – zinc, aluminium and their alloys. Geneva. 10p.

_____. 1992a. ISO 9226: corrosion of metals and alloys – corrosivity of atmospheres – determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity. Geneva. 4p.

_____. 1992b. ISO 9223: corrosion of metals and alloys – corrosivity of atmospheres – classification. Geneva. 13p.

_____. 2002. ISO 4624: paints and varnishes – pull-off test for adhesion. Geneva. 11p.

JINTANG et al., Influence of silicon on the α -Fe/ Γ interface of hot dip galvanized steels. **Surface & Coatings Technology**, Lausanne, 2005, *in press*

KAJIMOTO, Z.P.; ALMEIDA, N.L.; SIQUEIRA, F.J.S. **Corrosão atmosférica de metais no Estado de São Paulo**. São Paulo: IPT. Publicação IPT 1826, 1991, 86p.

KITTELBERGER, W.W.; ELM, A.C. Water Immersion Testing of Metal Protective Paints: Role of Osmosis in Water Absorption and Blistering. **Industrial Engineering Chemistry**, v. 38, n. 7, p. 695-699, 1946

KUCERA, V.; MATTSON, E. Atmospheric corrosion. In: **Corrosion mechanisms**. New York: Marcel Dekker, 1987. p.221-284 (Chemical Industries, 28).

LANGILL, T.J. Painting over hot-dip galvanized steel (Reprinted). **Materials Performance**, Houston, v. 39, n. 12, p. 44-49, Dec., 1999.

LOVEDAY, D; PETERSON, P.; RODGERS, B. Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy – Part 2: Application of EIS to coatings. **Journal of Coating Technology – Coatings Tech**, Philadelphia, p. 88-93, Oct., 2004a.

_____. Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy – Part 1: Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Coating Technology – Coatings Tech**, Philadelphia, p. 46-52, Aug., 2004b.

MAGALHÃES, A.A.O.; MARGARIT, I.C.P.; MATTOS, O.R. Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 44, p. 4281-4287, 1999.

MARDER, A.R. Effects of surface treatments on materials performance. In: **ASM Handbook: Materials selection and design**. Ohio: ASM International, 1997. v. 20. p. 470.

_____. The metallurgy of zinc-coated steel. **Progress in Materials Science**, Oxford, v. 45, p. 191-271, 2000.

MARGARIT-MATTOS, I. C. P. et al. Correlation between impedance and organic coatings performance. In: EUROCORR 2005 - European Corrosion Congress, 2005, Lisboa. **Proceedings...** v. 1. p. 1-10.

MAYNE J.E.O. The problem of painting rusty steel. **Journal of Applied Chemistry**, Oxford, v. 9, p. 673-680, 1959.

MEKHALIF, Z.; FORGET, L.; DELHALLE, J. Investigation of the protective action of chromate coatings on hot-dip galvanized steel: role of wetting agents. **Corrosion Science**, Oxford, v. 47, p. 547-566, 2005.

MERINO, S.E.F. **Contaminantes salinos solubles en los productos de corrosión atmosférica del acero al carbono y zinc. Su cuantificación y su efecto en el comportamiento de sistemas de pintura aplicados sobre aquellos sustratos.** 1994. 263p. Tese (Doutorado em engenharia de materiais) – Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIN), Madrid.

MERINO et al. Painting of weathered hot-dip galvanized steel – its behavior in cyclic aging chambers. **JOCCA – Surface Coatings International**, Middlesex, v. 78, n. 1, Jan., p. 30-35, 1995.

MORALES et al. Atmospheric corrosion in subtropical areas: XRD and electrochemical study of zinc atmospheric corrosion products in the province of Santa Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain). **Corrosion Science**, Oxford, 2005. *in press*

MORCILLO, M. Soluble salts: their effect on premature degradation of anticorrosive paints. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 36, p. 137-147, 1999.

MORCILLO, M.; CHICO B.; FUENTE D. La Red Temática Patina. In: **Corrosion y protección de metales en las atmósferas de iberoamericana, Parte II – Proteção anticorrosiva de metais nas atmosferas da Iberoamérica (Rede Temática PATINA XV.D/CYTED)**. Madrid: 2002, p. 14-15, ISBN: 84-930448-2-2

MORCILLO M.; RODRIGUES F.J.; BASTIDAS J.M. The influence of chlorides, sulphates and nitrates at the coating-steel interface on underfilm corrosion. **Progress in Organic Coatings**, Lausane, v. 31, p.245-253, 1997.

MORCILLO et al.. The effect of water-soluble contaminants at the steel paint interface on the durability of the paint coating. **Journal of the Oil & Colour Chemist**, Middlesex, v. 71, n. 1, p. 11-17, Jan., 1988.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra a corrosão de equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, v. 1, 280p., 1993.

_____. **Corrosão e proteção contra a corrosão de equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, v. 2, 356p., 1993.

POLI, J.R.C. Aspectos Gerais da Galvanização. In: **Zincagem por imersão a quente**. São Paulo: ABM, 1976. cap. 6. p. 6.22 – 6.23.

QUINTANA et al. Study of the composition and morphology of initial stages of corrosion products formed on Zn plated exposed to the atmosphere of southeast Mexico. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 99, p. 325-334, 1996.

QU et al. Effects of NaCl and SO₂ on the initial atmospheric corrosion of zinc. **Corrosion Science**, Oxford, v. 44, p. 2789-2803, 2002.

RAHRIG, P.G. Painting over hot dipped galvanized steel (Duplex Systems) – Solving the Mystery. In: **The Proceeding of the SSPC 96 Seminars – The Society for Protective Coatings**. 1996. 5p. Disponível em: <http://www.sspc.org/site/tech/galvanizing.pdf>. Acesso em 2 set. 2002.

SOCIETY FOR PROTECTIVE COATINGS. 1995 (revised 2002). SSPC-SP 12: surface preparation and cleaning of metals by waterjetting prior to recoatingsure water jetting prior to recoating. Pittsburgh. 9p.

STORFER, S.J.; YUHAS, S.A.J. Mechanism of blister formation in organic coatings. **Materials Performance**, Houston, v. 28, n. 7, p. 35-41, Jul., 1989.

STG – **SCHIFFBAUTECHNISCHE GESELLSCHAFT e.V.** 1992. STG Guide No. 2222: High-pressure waterjetting without addition of solid abrasives; of corroded and coated steel surfaces, at different initial conditions. Hamburg.

TONINI, D.E. Hot dip galvanized coatings. **Metal Finishing**, Hackensack, v. 81, Jul., p. 45-46, 1983.

van ALPHEN, M. Paint film components. **National Environmental Health Forum Monographs**: Australia. General Series n.2. 145p. Disponível em: <http://www.nphp.gov.au/enhealth/council/pubs/pdf/paint.pdf>, 1998.

VESGA, L.F.; VERA, E.; PANQUEVA, J.H. Use of the electrochemical impedance spectroscopy to evaluate the performance of a primer applied under different surface preparation methods. **Progress in Organic Coatings**, Lausane, v. 39, p. 61-65, 2000.

WINNISCHOFER, G.E. A pintura dos aços zincados. In: **Zincagem por imersão a quente**. São Paulo: ABM 1976. cap. 11, p. 11.3.

WOLYNEC, S. **Corrosão de zinco e revestimentos de zinco em meios líquidos e sólidos**. In: **Zincagem por imersão a quente**. São Paulo: ABM, 1976. cap. 4. p. 4.9 – 4.10.

YAMABE, H. Stabilization of the polymer-metal interface. **Progress in Organic Coatings**, Lausane, v. 28, p. 9-15, 1996.

WALTER, G.W. A critical review of d.c. electrochemical tests for painted metals. **Corrosion Science**, Oxford, v. 26, p. 39-47, 1986.

APÊNDICE A – Métodos utilizados para a determinação de contaminantes salinos em superfícies metálicas

Os quatro métodos mais utilizados neste tipo de análise são (MERINO, 1994):

- **extração com água em ebulição:** consiste em imergir corpos-de-prova do metal contaminado, com uma área conhecida, num béquer com água destilada ou deionizada em ebulição para extrair os sais de suas superfícies. O extrato aquoso é analisado por colorimetria, análise titimétrica ou outra técnica para determinar o teor de cloretos para a partir deste resultado, obter-se o teor de Cl^- em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Uma das desvantagens desta técnica é que esta não pode ser utilizada em campo;
- **lavagem superficial:** consiste em lavar uma área marcada da superfície metálica com uma esponja ou algodão umedecido com água destilada ou deionizada. Os sais solúveis impregnados no material umedecido são transportados para uma solução de extração para posterior análise química ou medida de condutividade. Além de poder ser utilizada em campo, esta técnica possui a vantagem de ser um método simples, econômico e sua sensibilidade pode ser aumentada se a área de análise é aumentada. No entanto, o método possui um baixo poder de extração dos contaminantes salinos, o que é uma desvantagem;
- **célula de extração com *Bresle sampler*:** consiste em utilizar uma célula de extração comercialmente disponível que é aderida à superfície a ensaiar. Após a adesão da célula na superfície, é introduzida água destilada na mesma, deixando-a em repouso sobre a superfície de análise por várias horas para a extração dos sais solúveis. Esta célula de extração pode ser utilizada sobre superfícies irregulares, verticais ou curvas, o que é uma vantagem em relação a outros métodos. Após o período de extração, o líquido da célula é retirado com o auxílio de uma seringa e encaminhado para análise. A inconveniência deste método é o pequeno volume da amostra para análise contida no interior da célula, que possui cerca de 3 mL que limita o método de análise química a ser utilizada posteriormente;

- **célula de extração magnética:** permite detectar em um ensaio relativamente simples, sais solúveis sobre superfícies ferrosas pintadas ou não. A grande vantagem deste tipo de célula é que se pode acoplar à mesma, um condutivímetro portátil que fornece uma leitura imediata da condutividade da solução em contato com o substrato, sendo que o valor da condutividade é relacionado com a concentração dos sais solúveis presentes na superfície metálica. Esta célula possui o mesmo princípio da célula anterior.

Dentre os métodos apresentados, o de extração com água em ebulição (método laboratorial) é o mais eficiente na extração dos sais solúveis, cuja eficiência de extração é de quase 100%.

APÊNDICE B – Métodos de caracterização e de verificação de desempenho nos estudos dos sistemas metal / tinta

B.1. Ensaios de caracterização da tinta líquida

Estes ensaios são executados para verificar se a tinta do sistema metal / tinta atende as especificações do comprador, geralmente certificados pelo fabricante.

O não-atendimento das especificações da tinta pode prejudicar a proteção do substrato ou as condições de aplicação, de modo que sua qualidade pode ser questionável. Nestes ensaios, incluem-se: a identificação do constituinte polimérico, a determinação da massa específica, viscosidade, tempo de secagem, poder de cobertura, entre outros. A descrição detalhada destes ensaios pode ser encontrada na literatura (ALMEIDA, 2003).

B.2. Ensaios de caracterização da película de tinta seca

B.2.1. Verificação da aderência da tinta ao substrato

A aderência da tinta ao substrato é um dos parâmetros fundamentais para caracterizar um sistema metal / tinta e pode ser avaliada tanto qualitativamente quanto quantitativamente.

Existem três ensaios principais para avaliação da aderência de tintas: o corte em grade, o corte em **X** (qualitativos) e aderência por resistência à tração (quantitativo e qualitativo).

O corte em grade e o corte em **X** consistem em provocar incisões na tinta até atingir o substrato e, com o auxílio de uma fita adesiva colada sobre a área com incisões, tentar-se arrancar a camada de tinta. Em seguida, compara-se o estado da superfície com padrões e classifica-se o grau de destacamento da camada de tinta.

A aderência por resistência à tração é um ensaio normalmente aplicado às tintas de alto desempenho como as tintas epoxídicas e poliuretânicas. O ensaio consiste em colar um dispositivo apropriado em uma área delimitada na camada de tinta e aplicar uma força até que haja destacamento da tinta. O resultado é expresso em unidades de pressão.

Os ensaios de aderência normalmente são realizados antes e após o esquema de pintura ter sido submetido a algum ensaio de desempenho.

B.2.2. Espessura da camada de tinta

A espessura da camada de tinta é um dos ensaios obrigatórios que é realizado na película seca, uma vez os resultados dos demais ensaios, tanto os de desempenho como os de caracterização, são influenciados pelo valor da espessura da camada. De uma maneira geral, estudos comparativos de esquemas de pintura são realizados em corpos-de-prova com espessuras de camada da mesma ordem de grandeza.

O método mais comum para a medida de espessura da camada de tinta é o de atenuação de campo magnético. Este baseia-se na força de atração magnética entre um ímã permanente e o substrato (magnético), influenciada pela presença do revestimento (não-magnético). Para o caso do aço-carbono zincado e pintado, para obter-se a medida de espessura da tinta, inicialmente deve-se obter o valor da espessura do revestimento de zinco (não-magnético) sobre o aço-carbono (magnético) para somente após obter-se o valor da espessura do sistema zinco mais tinta (não-magnéticos) e por diferença da primeira medida obter-se o valor da espessura da tinta.

B.3. Ensaios de caracterização do revestimento metálico

B.3.1. Verificação da aderência do revestimento de zinco pelo método do martelo basculante

O ensaio consiste em submeter a superfície do zinco a dois cortes paralelos, transversais e simétricos em relação a um mesmo eixo, feitos com um martelo no momento em que este cai livremente sobre o corpo-de-prova. A remoção ou esfoliação do revestimento na área entre os cortes constitui uma falha da aderência do revestimento de zinco (geralmente obtido por imersão a quente) sobre o aço. No geral, falhas no pré-tratamento para a obtenção do revestimento de zinco, ou altos valores de espessura obtidos do revestimento causam falhas de aderência do zinco sobre o aço-carbono.

B.3.2. Verificação da uniformidade do revestimento de zinco

Este ensaio é utilizado para verificar a uniformidade do revestimento de zinco sobre o aço-carbono. O método é utilizado para detectar regiões onde o revestimento é menos espesso ou onde há falhas no revestimento.

Durante a imersão do corpo-de-prova na solução de ensaio (contendo sulfato de cobre pentaidratado), o revestimento de zinco sofre corrosão uniforme devido à redução de íons de cobre II. Nas regiões do corpo-de-prova nas quais o revestimento de zinco é menos espesso, ocorrerá a formação de um depósito de cobre aderente devido à exposição do aço-carbono.

O resultado do ensaio é dado pelo número de vezes em que o corpo-de-prova de aço-carbono zincado resistiu à imersão na referida solução sem apresentar o depósito aderente de cobre. No geral, um número mínimo de cinco imersões é suficiente para garantir a uniformidade do revestimento de zinco sobre o aço-carbono. Normalmente, o AZIQ obtido por processo não-contínuo não é reprovado neste ensaio visto que a espessura do revestimento de zinco é mais elevada e uniforme por toda a peça.

B.3.3. Espessura do revestimento de zinco

Assim como na determinação da espessura da tinta, a espessura do revestimento de zinco é determinada pelo método de atenuação de campo magnético (item B.2.2).

B.4. Ensaio de desempenho

B.4.1. Exposição à umidade saturada

Este ensaio é muito utilizado para avaliar os sistemas metal / tinta e tem por objetivo verificar sua resistência contra a corrosão em atmosferas com umidade saturada, não-contaminada. O ensaio consiste em expor corpos-de-prova em uma câmara com umidade saturada à temperatura de 40°C. Os intervalos de avaliações não são estabelecidos rigidamente (ALMEIDA, 2003) porque dependem da resistência contra a corrosão intrínseca de cada sistema.

B.4.2. Imersão em água destilada

Assim como o ensaio anterior, este ensaio fornece resultado do desempenho contra a corrosão dos sistemas metal / tinta, principalmente se a superfície metálica estiver contaminada com sais solúveis. O ensaio consiste na imersão parcial ou total dos corpos-de-prova num recipiente contendo água destilada e os intervalos de avaliações também não são estabelecidos rigidamente porque dependem da resistência contra a corrosão intrínseca de cada sistema.

B.4.3. Ensaio de campo não-acelerados de corrosão

Os ensaios de campo não-acelerados de corrosão, embora necessitem de longos períodos de duração, normalmente superiores a dois anos, são os que efetivamente fornecem resultados representativos, pois são realizados diretamente nas atmosferas naturais. Os ensaios consistem em expor corpos-de-prova, pintados ou não, em atmosferas de interesse, dispostos sobre painéis. Estes painéis devem ser instalados com uma inclinação de 30° com relação ao plano horizontal e, quando instalados no hemisfério sul, devem ficar voltados para o norte geográfico. O local de exposição deve ser afastado de outras construções e acima do nível do solo. Durante a instalação dos corpos-de-prova, devem ser tomados cuidados para evitar que haja contatos metálicos entre corpos-de-prova ou entre estes e o próprio painel de exposição. Os ensaios de acompanhamento de desempenho dos sistemas estudados (como verificação da aderência do revestimento, perda de brilho da tinta, grau de empolamento, entre outros) no geral são feitas pelo menos a cada seis ou doze meses.

B.4.4. Avaliações visuais

Nos ensaios de desempenho descritos anteriormente são realizadas avaliações visuais, periódicas ou não, para a verificação do surgimento de bolhas na película de tinta e sua evolução no decorrer do ensaio. Geralmente, a quantidade de bolhas e seus tamanhos são classificados segundo padrões de normas técnicas, freqüentemente conhecidas como graus de empolamento. Como um exemplo, cita-se o grau de empolamento 2M da norma técnica ASTM (1987), que corresponde a uma média densidade de bolhas com diâmetro maior que 4 mm na superfície ensaiada.

Este tipo de classificação prejudica a avaliação de diferentes sistemas quanto ao parâmetro velocidade de formação de bolhas no decorrer do ensaio, isto porque não se possui um escalonamento de todos estes graus, no sentido de obter-se uma escala linear do pior grau para o melhor grau.

Na literatura, já podem ser encontrados trabalhos que convertem estes graus de empolamento normalizados para valores ou índices numéricos de empolamento por meio de tabelas de conversões. Um exemplo de aplicação desta conversão está apresentado na Figura B.1, que apresenta a evolução de formação de bolhas de seis sistemas de pintura (numerados de um a seis) que foram submetidos a um ensaio não-acelerado de corrosão durante 60 meses. No caso desta Figura, o valor 10 do eixo y indica ausência de bolhas e quanto mais este valor decresce, maior é a degradação do revestimento devido à formação de bolhas. Exemplos de conversão podem ser encontrados na literatura (AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS, s.d.; VESGA; VERA; PANQUEVA, 2000; DEFLORIAN et al., s.d.).

Figura B.1 – Tendência geral da evolução de bolhas de seis sistemas de pintura submetidos a um ensaio não-acelerado de corrosão.

FONTE: FUENTE, FLORES, MORCILLO, 2001.

B.4.5. Ensaios eletroquímicos

Em laboratório, inúmeros estudos baseados em ensaios de corrosão acelerados e não-acelerados já foram e são realizados para a avaliação de sistemas metal / tinta.

Estes ensaios, em certos casos, não fornecem uma indicação precisa do início da degradação da película de tinta. Isto porque é possível que um sistema já esteja sofrendo uma degradação na interface metal / tinta ou que a película de tinta possa já ter absorvida água do meio e, entretanto, estes dois fenômenos ainda não possam ser observados nas avaliações visuais.

Deste modo, a utilização de outras técnicas, como as eletroquímicas, é necessária durante os estudos que avaliam os sistemas metal / tinta, para complementar os resultados obtidos nos ensaios de desempenho mais convencionais e vice-versa. Duas técnicas eletroquímicas são bastante utilizadas, a saber: medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo e espectroscopia de impedância eletroquímica (E.I.E.).

B.4.5.1. Medida do potencial de circuito aberto em função do tempo

De todos os ensaios eletroquímicos, este é o mais simples. O ensaio consiste na medida do potencial de circuito aberto do metal pintado com um eletrodo de referência numa determinada área durante o tempo desejado. Apesar de ser um método simples, os resultados obtidos neste ensaio exigem cautela em sua interpretação. Infelizmente, nem todos os tipos de tinta fornecem as medidas de potencial nos primeiros momentos do ensaio, devido ao não-fechamento do circuito pelo fato do eletrólito de trabalho não ter atingido a interface metal / tinta e isto, no geral, ocorre com as películas de tintas mais espessas ou que possuem ótimas propriedades de barreira. Walter (1986) cita, por exemplo, um estudo no qual o potencial de circuito aberto de uma amostra de alumínio pintado com tinta vinílica só pôde ser medido após 41 dias de ensaio. A grande desvantagem deste método é que este não fornece muitas informações da degradação da tinta antes de sua falha, como por exemplo, aparecimento de bolhas. No entanto, este tipo de informação pode ser útil em muitos casos, principalmente, se acompanhada por alguma outra técnica, sendo eletroquímica ou não.

B.4.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (E.I.E.)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica tem-se mostrado muito útil para estudar o desempenho dos sistemas metal / tinta. Além disso, em campo, a técnica tem-se mostrado bastante promissora. A E.I.E. permite avaliar dois fenômenos de interesse nestes sistemas: a deterioração da tinta causada pela exposição a algum eletrólito e a corrosão do metal pintado devido ao alcance do eletrólito à interface metal / tinta.

A instrumentação para a realização das medidas de E.I.E. compreende:

- um potenciostato para o controle do potencial aplicado sobre a célula eletroquímica e para a obtenção da resposta de corrente do sistema em estudo;
- um analisador de respostas em frequência (ARF), que possui duas funções: gerar sinais de onda na faixa de frequência estabelecida (com funções de onda no domínio do tempo) para serem aplicadas ao sistema em estudo e, converter as respostas do sistema em estudo (ainda com funções no domínio do tempo) para o domínio da frequência, fazendo com que esta resposta do sistema seja dividida numa parte real (resistores) e imaginária (capacitores e indutores) de impedância;
- um microcomputador para análise dos dados.

No geral, as medidas de impedância para os sistemas metal / tinta são realizadas numa faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV.

Como a E.I.E. associa elementos de um circuito eletrônico em corrente alternada, como resistores, capacitores e indutores, aos fenômenos químicos e físicos que ocorrem numa interfase eletroquímica, os sistemas metal / tinta, ou pelo menos parte deles, podem ser caracterizados por meio destes elementos. Para a caracterização quantitativa dos fenômenos destes sistemas muitas vezes são utilizados os circuitos equivalentes. Entretanto, nestes sistemas nem sempre é possível utilizar circuitos equivalentes, principalmente se os fenômenos que estão ocorrendo na interfase metal / tinta não estiverem bem esclarecidos. Nestes casos, a avaliação qualitativa dos dados fornece informações importantes do sistema em estudo, principalmente se comparados com os resultados de outras técnicas, eletroquímicas ou não.

A Figura B.2 apresenta uma representação esquemática típica de um circuito equivalente de um sistema metal / tinta. Cada elemento do circuito equivalente apresentado na Figura B.2 tem um significado físico ou químico associado, cuja descrição é dada nos itens a seguir.

Figura B.2 – Representação esquemática de um circuito equivalente de um sistema metal / tinta.

- **Resistência do eletrólito (R_e)**

É a resistência imposta pelo eletrólito entre o eletrodo de trabalho (metal pintado) e o eletrodo de referência. O valor desta resistência depende do eletrólito de trabalho. Se este for bastante condutor, esta resistência é baixa, da ordem de $1 \Omega\text{-cm}^2$ a $50 \Omega\text{-cm}^2$ (de 1Ω a 50Ω para cada cm^2 da área de eletrodo de trabalho) e pode ser ignorada, pois os sistemas metal / tinta são muito mais resistivos. Se o eletrólito de trabalho não for muito condutor, pode ser que esta resistência seja da ordem de até $10^2 \Omega\text{-cm}^2$ a $10^3 \Omega\text{-cm}^2$, dependendo do sistema em estudo, e por isto, talvez não seja conveniente negligenciá-la.

- **Resistência da tinta (R_t)**

É a resistência que a película de tinta impõe à penetração do eletrólito de trabalho até a superfície do metal. Devido à presença de qualquer defeito intrínseco na película de tinta, como poros ou falhas nas estruturas polimérica ou até mesmo defeitos gerados por um processo corrosivo, o valor desta resistência poderá ser maior ou menor. Dependendo da tinta, o valor desta resistência poderá ser bastante elevado, da ordem de $10^{10} \Omega\text{-cm}^2$, sendo que este valor não é rígido pois depende do valor da espessura da camada de tinta. Uma diminuição no valor de R_t pode indicar início de penetração de eletrólito na tinta ou degradação do revestimento.

- **Capacitância da tinta (C_t)**

Da física, um capacitor é formado quando duas placas paralelas condutoras são separadas por um meio não-condutor, chamado de dielétrico. O valor da capacitância de um capacitor depende do tamanho das placas paralelas, da distância entre as mesmas e das propriedades do dielétrico, segundo a seguinte relação:

$$C = (\epsilon_0 \times \epsilon_r \times A) / d \quad (\text{B.1})$$

onde:

ϵ_0 = permissividade elétrica do vácuo – $8,9 \times 10^{-2} \text{ F/m}$

ϵ_r = permissividade elétrica relativa (à do vácuo) – adimensional

A = área de uma placa – m^2

d = distância entre placas paralelas – m

Enquanto a permissividade elétrica do vácuo é uma constante física, a permissividade relativa depende do material. Assim, tem-se que:

- ϵ_r do vácuo possui valor 1;
- ϵ_r da água possui valor de 80 (estimado) a 20°C ;
- ϵ_r da tinta possui valor de 4 a 8 (estimado).

Extrapolando o modelo do capacitor elétrico para uma película de tinta, é possível verificar que a grande diferença entre os valores de ϵ da água e da tinta pode ser útil para avaliar a evolução do valor da capacitância da tinta durante a evolução de um sistema em estudo, pois este valor aumenta conforme a película vai absorvendo água. Assim, E.I.E. pode ser utilizada para medir esta mudança.

O valor da capacitância de uma tinta é muito menor do que a da capacitância da dupla camada elétrica, sendo da ordem de nF/cm^2 .

- **Capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc})**

De modo simplificado, a dupla camada é formada quando há um alinhamento de cargas na superfície do metal com as cargas dos íons da solução, numa distância da ordem de angström, formando um capacitor.

Num metal, imerso num eletrólito, estima-se que o valor da capacitância seja da ordem de $20 \mu\text{F/cm}^2$ a $40 \mu\text{F/cm}^2$. O valor da capacitância da dupla camada depende do potencial de eletrodo, da temperatura, concentração iônica, tipos de íons, entre outros.

- **Resistência de transferência de carga (R_{tc})**

A resistência de transferência de carga refere-se às reações de corrosão na interfase metal / tinta. Os valores da resistência de transferência de carga são variáveis e dependem da cinética da reação, além da natureza do eletrodo.

A impedância de um sistema metal / tinta pode ser medida, junto à instrumentação necessária, utilizando-se a célula mostrada na Figura B.3, e esquematizada na Figura B.4. A célula eletroquímica é composta de um eletrodo de trabalho (chapa metálica pintada), um eletrodo de referência e um contra-eletrodo.

Figura B.3 – Sistema para medida de impedância eletroquímica, mostrando uma célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho (chapa pintada), eletrodo de referência e contra-eletrodo.

Figura B.4 – Representação esquemática do sistema apresentado na Figura B.3.

FONTE: GRAY; APPLEMAN 2003.

Devido à natureza não-condutora das tintas, os sistemas metal / tinta submetido à E.I.E. exibem uma impedância muito alta. As propriedades de barreira da tinta impedem o contato entre o eletrólito e o substrato. Isto é usual quando a amostra é inicialmente imersa no eletrólito. Não chega a ser raro que a impedância de uma tinta recentemente curada e intacta seja da ordem de $10^{10} \Omega\text{-cm}^2$. Durante o experimento a corrente do sistema pode ser menor do que 10 pA/cm^2 . Devido a estas baixas correntes, as medidas de E.I.E. nestes sistemas não são triviais e requerem considerações especiais (LOVEDAY; PETERSON; RODGERS, 2004a).

Antes de iniciar as medidas de impedância de um sistema metal / tinta é necessário conhecer as limitações do sistema de medida (instrumentação). Para determinar o módulo de impedância máximo que pode ser medido com os instrumentos utilizados, é necessário obter-se uma curva sem qualquer célula eletroquímica no sistema de medida, curva esta que é conhecida como “Open Lead

Curve”. Para obtenção desta curva, o eletrodo de referência e o contra-eletrodo são conectados juntos e estes juntamente com todos os seus cabos são deixados dentro de uma gaiola de Faraday, assim como os conectores do potenciostato para evitar ruídos que interfiram nas medidas. A seguir, na faixa de frequência em que se deseja trabalhar e com 10 mV de amplitude de perturbação obtém-se o diagrama de Bode do módulo da impedância do sistema *versus* frequência.

A Figura B.5 apresenta um exemplo desta curva. A curva superior (pontilhada) apresenta o limite máximo do módulo da impedância que o equipamento consegue medir: é a “*Open Lead Curve*” propriamente dita. Assim, a 0,1 Hz, o módulo máximo de impedância que o equipamento consegue medir é $10^{12} \Omega\text{-cm}^2$, entretanto, esta medida terá um erro substancial. Assim, na Figura B.5, é apresentada uma outra curva (inferior) na qual uma medida que seja obtida abaixo dela terá um erro inferior a 1%. Para ter certeza de que a medida do módulo da impedância tenha este erro de $<1\%$, o módulo da impedância do sistema metal / tinta, numa dada frequência deve ser de 50 a 100 vezes menor que o módulo na “*Open Lead Curve*”.

Figura B.5 – “*Open Lead Curve*” para verificações das limitações da instrumentação para medida de E.I.E.

FONTE: LOVEDAY, PETERSON; RODGES, 2004a.

Outros cuidados devem ser tomados para que as medidas de impedância sejam otimizadas e incluem:

- durante as medidas colocar o sistema eletroquímico dentro de uma gaiola de Faraday;

- manter o sistema longe de fontes elétricas como lâmpadas fluorescentes, computadores e monitores;
- evitar utilizar cabos muito longos para conexão dos eletrodos;
- manter os cabos dos eletrodos o mais distante possível um dos outros;
- utilizar áreas de eletrodo de trabalho maiores (no mínimo 15 cm^2). Isto porque a capacitância da tinta é diretamente proporcional à área do corpo-de-prova, assim, se 1 cm^2 da película da tinta tem uma capacitância imensurável, (por exemplo, 10 pF), 100 cm^2 da mesma tinta terá uma capacitância de 1 nF , facilmente mensurável. Além disso, algumas tintas possuem somente poucos defeitos que se apresentam muito separados uns dos outros. Assim, um aumento da área do eletrodo aumenta as chances de que estes defeitos estarão presentes na área de medição.

A degradação do sistema metal / tinta dá-se por meio de alguns estágios convencionais.

Neste sentido, Loveday, Peterson e Rodgers (2004b) exemplificam uma seqüência de cinco estágios que pode ocorrer quando estes sistemas (cujos circuitos eletroquímicos equivalentes são como o apresentado na Figura B.2) sofrem degradação. A Tabela B.1 apresenta um exemplo da degradação de um sistema metal / tinta a partir da mudança de valores de elementos de circuito equivalente. Já nas Figuras B.6, B.7 e B.8, é possível observar esta mudança a partir dos diagramas de Bode e de Nyquist.

No gráfico de Bode, no eixo x têm-se os valores de frequência em Hertz (Hz) com escala logarítmica, em função do ângulo de fase (θ) ou o módulo da impedância total do sistema medido ($|Z|$). Já no gráfico de Nyquist, no eixo x têm-se a impedância real do sistema (Z'), em função da impedância imaginária (Z'').

Tabela B.1 – Exemplificação da degradação de um sistema metal / tinta por meio da mudança dos valores de elementos de circuito equivalente

Elemento de Circuito	Estágio I	Estágio II	Estágio III	Estágio IV	Estágio V
$R_e (\Omega\text{-cm}^2)$	10	10	10	10	10
$R_t (\Omega\text{-cm}^2)$	1×10^{12}	1×10^{12}	1×10^8	1×10^5	1×10^3
$C_t (\text{F/cm}^2)$	1×10^{-9}	1×10^{-8}	1×10^{-8}	1×10^{-8}	1×10^{-8}
$C_{dc} (\text{F/cm}^2)$	-	-	-	1×10^{-7}	1×10^{-6}
$R_{tc} (\Omega\text{-cm}^2)$	-	-	-	1×10^6	1×10^4

FONTE: LOVEDAY; PETERSON; RODGERS (2004b).

No **estágio I**, que se refere à exposição inicial do sistema metal / tinta a um eletrólito, a película de tinta, com excelentes propriedades de barreira, atua quase como um capacitor perfeito. No diagrama de Bode, verifica-se que durante toda a faixa de frequência, o valor de θ é muito próximo de -90° e a curva de $|Z|$ possui um coeficiente angular de -1 (com uma alta impedância a baixas frequências), características típicas de um capacitor perfeito. Neste estágio, no diagrama de Bode, é possível verificar que a alta resistência da tinta também é sentida na leitura de $|Z|$ a altas frequências. Já no diagrama de Nyquist, o valor de R_e do sistema, o qual pode ser obtido pela intersecção com o eixo x (eixo real), é quase indistinguível pelo fato de ser muito pequena, da ordem de $10 \Omega\text{-cm}^2$. Como no diagrama de Bode percebe-se que a tinta atua como um capacitor perfeito, o componente real no diagrama de Nyquist é zero e a impedância total é igual à impedância imaginária.

No **estágio II**, a película de tinta começa a absorver água, deste modo, o valor de $|Z|$ do diagrama de Bode começa a diminuir, mas ainda mantém uma relação linear com a frequência. Neste mesmo sentido, o valor de θ permanece próximo de -90° . No diagrama de Nyquist, verifica-se uma queda na parte imaginária devido à absorção de água na tinta que gera aumento da capacitância, diminuindo a impedância imaginária (verificar valores dos eixos y). Em ambos os diagramas, nota-se que ainda nenhum elemento resistivo está sendo detectado pelo sistema de medida.

Figura B.6 – Diagrama de Nyquist para cinco estágios de degradação de sistemas metal / tinta

FONTE: LOVEDAY; PETERSON; RODGERS (2004b).

Figura B.7 – Diagramas de Bode (módulo de impedância total) para cinco estágios de degradação de sistemas metal / tinta

FONTE: LOVEDAY; PETERSON; RODGERS (2004b).

Figura B.8 – Diagramas de Bode (ângulo de fase) para cinco estágios de degradação de sistemas metal / tinta

FONTE: LOVEDAY; PETERSON; RODGERS (2004b).

No **estágio III**, o efeito de R_t (resistência da tinta) responde ao sistema de medição. Neste caso, o valor de R_t diminui assim que ocorre a penetração do eletrólito na película de tinta que cria caminhos para a superfície do metal. O valor de R_t tende a ser muito menor do que o valor referente ao momento do contato da chapa pintada com o eletrólito de trabalho. R_t resulta num platô independente a baixas frequências no diagrama de Bode ($|Z|$ em função da frequência). Neste mesmo diagrama, θ já não é mais independente da frequência e o valor de -90° é sentido somente a altas frequências. Neste estágio, não há corrosão significativa na superfície do metal. Com o desenvolvimento de R_t o diagrama de Nyquist exibe um "semicírculo" achatado característico. Neste mesmo diagrama, a baixas frequências, o intercepto no eixo x é a soma de $R_e + R_t$.

No **estágio IV**, como o eletrólito já penetrou totalmente a tinta, uma área do metal, maior do que a do estágio III, é contatada e um processo corrosivo mais acentuado é iniciado. A interface metal / tinta é prontamente detectada no sistema. É importante mencionar que mesmo nestas condições, neste estágio, as reações de corrosão detectadas estão localizadas em poucos pontos da superfície revestida. Deste modo, geralmente, ainda não é possível evidenciar visualmente um processo corrosivo. O valor de $|Z|$ a baixas frequências no diagrama de Bode continua a cair e duas constantes de tempo são observáveis em ambas as curvas. Neste mesmo sentido, o diagrama de Nyquist apresenta dois semicírculos. No diagrama de Nyquist, o menor semicírculo a alta frequência (a esquerda do diagrama) é devido a C_t (capacitância da tinta) e o semicírculo a baixa frequência (a direita do diagrama) é devido a C_{dc} .

No **estágio V**, a impedância do sistema é dominada pela corrosão do metal. A impedância total a baixas frequências no diagrama de Bode decresce para o menor valor e não é incomum que este caia para até cinco ordens de magnitude. Neste estágio, a corrosão ativa do metal é acompanhada por delaminação e formação de bolhas. O fechamento dos poros pelos produtos de corrosão formados na superfície do metal, em alguns casos pode aumentar o valor de R_t . O diagrama de Nyquist usualmente exibe duas constantes de tempo bem mais definidas que nos estágios anteriores.