Uso de tintas acrílicas base aquosa para proteção anticorrosiva de estruturas metálicas em ambientes agressivos com inibidores de corrosão encapsulados

Paulo C. M. Tiano[2] ; Tiago Ferrer[1]; Fernando Cotting[1]; Idalina V. Aoki[1]

[1] Departamento de Engenharia Quimica – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo - São Paulo – Brasil; E-mail: idavaoki@usp.br

[2]Indústria Elétrica Marangoni Maretti Ltda – Mogi Mirim – São Paulo – Brasil; e-mail: tintas@marangoni.com.br

Resumo

As resinas acrílicas representam um dos polímeros mais utilizados em revestimentos de proteção e manutenção industrial. Os principais tipos de tintas de acabamento que utilizam a tecnologia de acrílico hidroxilado com dois componentes são frequentemente baseados em polióis acrílicos com excelente durabilidade exterior. Também são amplamente empregados em tintas acrílicas decorativas tipo látex à base de água, que são frequentemente usadas pela facilidade de aplicação e por serem monocomponente. Este trabalho foca-se em algumas frentes de pesquisa onde a primeira está nos recentes avanços em polímeros acrílicos com propriedades específicas de formação de filme e reticulação, a segunda na formulação de uma tinta que facilite a aplicação com um sistema monocomponente, DTM (*Direct to Metal*), a terceira na adoção de padrões internacionais de VOC com níveis abaixo de 100g por litro e a quarta frente de pesquisa está na comparação de desempenho de pigmentos funcionais inibidores de corrosão.
Muitas operações de pintura de estruturas metálicas que operam em ambientes saturados de umidade ou névoa salina sofrem danos e defeitos no transporte, na instalação e principalmente durante a vida útil em operações rotineiras.
Este trabalho apresenta uma nova tecnologia de tinta acrílica DTM com excelente propriedade de resistência à corrosão. Avaliaram-se dois sistemas de proteção anticorrosiva, sendo o primeiro formulado com 4% em massa de um inibidor clássico de fosfato de zinco e o segundo formulado com 2% em massa de um inibidor orgânico encapsulado em nanopartículas do argilomineral haloisita. A avaliação das propriedades anticorrosivas foi baseada na norma ISO 12944-6 com resultados nos testes na câmara de *salt spray*, conforme ISO 7253 com tempo de exposição de 1440h. Avaliação eletroquímica com a técnica de EIS (espectroscopia de impedância eletroquímica) conforme norma ISO 16773.
Os resultados confirmam que com apenas uma camada de 200 micrometros de tinta ecologicamente correta (VOC < 50g/L), tipo DTM podemos classificá-la como compatível com ambientes das categorias C5 e durabilidade para ambientes atmosféricos agressivos conforme ISO-12944-2. Os resultados também validam a substituição dos tradicionais pigmentos funcionais a base de fosfato de zinco por inibidores inteligentes a base de nanopartículas do argilomineral haloisita com inibidor orgânico encapsulado usando-se a metade da quantidade em massa na formulação.

1- Introdução

Os revestimentos baseados em resinas acrílicas são uma categoria de produtos que abrange uma ampla variedade de aplicações e requisitos de desempenho. A primeira tinta decorativa tipo látex acrílico foi desenvolvida há mais de 60 anos, em 1953 [2]. Desde então, acrílicos têm alcançado uma posição dominante no mercado de revestimentos arquitetônicos, onde eles oferecem benefícios como excelente retenção de brilho, cor e adesão a multi-substratos em revestimentos externos, boa lavabilidade, resistência ao "*blocking*" e propriedades de aplicação em bricolagem, em revestimentos internos. Algumas pessoas podem se surpreender, pois os acrílicos são utilizados também para manutenção industrial em substratos metálicos, substratos de concreto cujo desenvolvimento se deu pela primeira vez na década de 1960 [1-2]. Durante a década de 70, as inovações nos polímeros e formulações de aditivos (por exemplo, pigmentos anticorrosivos) levaram a uma melhor compreensão de como os revestimentos de acrílico à base de água podem ser melhor

formulados para evitar a corrosão de metais ferrosos promovendo assim à sua melhoria contínua [3]. Uma maior aceitação na indústria de tintas, dos acrílicos à base de água ocorreu na década de 1980, devido à introdução de novos produtos com maior resistência à corrosão, bem como a introdução de acabamentos acrílicos direto no metal, ou DTM, que foram utilizadas como camadas de acabamento e anticorrosivas [4]. Grande parte do crescimento das tintas acrílicas à base de água tem sido à custa de substituição de sistemas base solvente de tintas alquídicas, proporcionando ao usuário final uma melhora substancial à saúde humana e na segurança do meio ambiente. Hoje, acrílicos são muito utilizados em revestimentos de proteção para estruturas de aço e concreto, normalmente em ambientes de média agressividade. As tintas acrílicas representam de 15-20% em volume de revestimentos de manutenção industrial em os EUA [5] e são usadas em uma variedade de outras aplicações industriais, tais como acabamento industrial geral em metal, madeira e substratos plásticos, tintas de demarcação viária e revestimentos de impermeabilização [6].
Fabricantes de tintas e seus fornecedores de matérias-primas têm frequentemente trabalhado arduamente no desenvolvimento de tecnologias de revestimentos que oferecem múltiplas propriedades de desempenho que podem parecer ser difícil de realizar em um único revestimento. Atingir estas propriedades contrastantes pode ser ainda mais complicado em um revestimento à base de água em uma tinta mono componente termoplástica tal como um látex acrílico, em que a reticulação polimérica não está disponível para constituir propriedades tais como a resistência química e durabilidade exterior. Novos estudos com polímeros acrílicos e acrilato e derivações com cloreto de vinilideno [7] demonstram excelente resistência no *salt spray* em até 800 horas, mas após esse tempo de envelhecimento a manutenção da aderência no sistema de DTM é muito importante para manter a integridade do metal. A dicotomia entre o baixo teor de compostos orgânicos voláteis (VOC) e boas propriedades de dureza é outro exemplo que está sendo ativamente desenvolvido em ambos os mercados de revestimentos arquitetônicos e industriais e é um alvo particularmente difícil para polímeros acrílicos à base de água [8-9].

Atualmente os pigmentos ecologicamente corretos são os fosfatos de zinco e suas derivações químicas, pois o pigmento apresenta desempenho superior e seu uso tornou-se frequente, além disso, o produto é atóxico. O mecanismo de proteção pela família de fosfato de zinco não está claramente definido. Existem duas teorias, sendo que a primeira diz que o fosfato de zinco atua nas áreas catódicas e anódicas como resultado de uma leve solubilidade. A outra teoria propõe que o pigmento forma uma barreira no filme da tinta que apresenta uma alta resistência a passagem de água e sais solúveis. Assim, parece ser uma combinação de supressão das células de corrosão com o efeito de barreira [10]
Os ortofosfatos e fosfatos de zinco são os pigmentos mais usados na indústria, porém esse pigmento não é universal em termos de desempenho, assim uma das condições é principalmente o uso combinado com veículos (*binders*) que possuam grupos carboxílicos. A combinação das duas substâncias forma inibidores complexos. O foco para aumentar a eficiência do ortofosfatos de zinco é a modificação das partes catiônica e também a parte aniônica. Outra modificação é tornar o pigmento alcalino que, sem esse tratamento, o pigmento fica com pH ácido [11-12].
Recentes estudos sobre tecnologia e ciência da superfície trazem novas oportunidades para a fabricação de revestimentos com propriedades de autorreparação ativa mediante a integração de partículas em escala nanométrica carregadas com inibidores de corrosão ativos em filmes protetores clássicos [4], uma vez que existem alguns tipos de inibidores que não podem ser usados diretamente na formulação da pintura devido a possíveis interações com a matriz polimérica do revestimento e a sua consequente indisponibilidade para atuar em locais de defeito [29,30].
Estes *nanocontainers* são carregados com inibidores de corrosão e consequentemente dispersados em revestimentos orgânicos oferecendo assim a possibilidade de liberação do material ativo de uma forma controlada, conseguindo-se assim deter as reações de corrosão sobre as zonas afetadas por defeitos, oferecendo assim uma eficiente habilidade de autorreparação para os revestimentos protetores [31].

2 - Experimental

2.1- Materiais

Uma Resina Acrilica Self Crosslinking com mecanismo de formação de filme via oxidativa e fotolítica foi utilizada. Uma tinta acrílica base água DTM (Direct to Metal) foi desenvolvida com PVC de 12%. O pigmento anticorrosivo usado no projeto foi um fosfatosilicato de zinco, estrôncio e cálcio modificado. Avaliaram-se dois sistemas de proteção anticorrosiva, sendo o primeiro formulado com 4% em massa de um inibidor de clássico de fosfatosilicato de zinco e o segundo formulado com 2% em massa de um inibidor orgânico, a dodecilamina encapsulada no argilomineral haloisita. A haloisita já com o inibidor encapsulado foi cominuída em moinho horizontal MiniZeta (ver aspecto da haloisita na Figura 1), pois a dispersão em Cowles Dissolver não resultou na granulometria ideal para usar em um sistema de tinta DTM. A Tinta DTM foi aplicada com pistola de ar comprimido sobre os corpos de prova de aço carbono de dimensões 100 mm x 150 mm com superfície preparada com jateamento abrasivo grau SA 2 ½ conforme definido na ISO 8501-1 [16] até perfil de rugosidade 50 à 70 µm. Cada corpo de prova apresentou camada seca de tinta homogênea e aparência livre de escorrimentos, sujeiras, crateras, pinholes, empolamentos e over spray. A espessura da película seca foi em torno de 200µm, medida de acordo com a norma ISO 2808 [14] e não variou em mais ou menos 10% doo valor especificado. As condições de secagem dos corpos de prova pintados foram de quatro semanas em clima normal (23 ± 2) °C/(50 ± 5)% de umidade relativa do ar, conforme definido na norma ISO 554 [15]
Foram utilizados três corpos de prova (triplicata) para cada condição de teste.

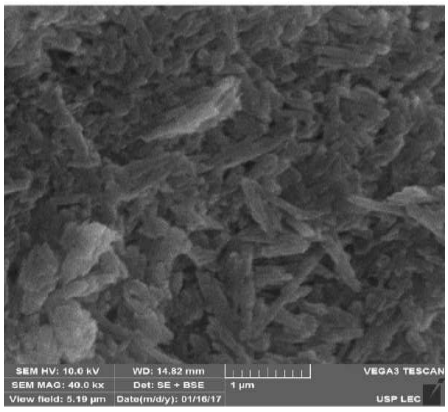


Figura 1: Argila haloisita após moagem

2.2 – Métodos de avaliação do desempenho

A coleção de normas - ISO 12944 - destina-se a dar informações sob proteção de estruturas metálica com pinturas, composta de 8 normas.. Supõe-se também que o usuário das normas ISO 12944 está familiarizado com outras normas internacionais pertinentes, em particular aquelas que lidam com a preparação da superfície, como também com os regulamentos locais e relevantes. A parte ISO 12944-6 [17] especifica métodos de ensaio de laboratório e condições de ensaio para a avaliação dos sistemas de pintura para a proteção contra a corrosão de estruturas metálicas. Os resultados do teste devem ser considerados como uma ajuda na escolha de sistemas de tintas adequadas e não como informação exata para determinar a durabilidade. Alguns testes em ISO 12944-6 [17] não são aplicáveis a muitos sistemas de pintura à base de água. No entanto, alguns sistemas de pintura à base de água são passíveis de teste e de avaliação, usando os procedimentos aqui descritos, e os seus resultados podem ser levados em conta. Neste trabalho o objetivo é caracterizar o desempenho dos dois pigmentos anticorrosivos em uma tinta DTM acrílica à base de água para a categoria de corrosividade C5-I e C5-M e faixa de durabilidade "HIGH", conforme definido na norma ISO 12944-2 [18]. Os testes e durações dos ensaios apresentados na Tabela 1 são destinados para sistemas de tintas aplicadas em substratos de aço.

Tabela 1 Procedimento de teste para tinta aplicada sobre aço segundo ISO 12944-6 [17]

Corrosivity category as defined in ISO 12944-2	Durability ranges	ISO 2812-1 [1] (chemical resistance) h	ISO 2812-2 (water immersion) h	ISO 6270 (water condensation) h	ISO 7253 (neutral salt spray) h
C2	Low	—	—	48	—
	Medium	—	—	48	—
	High	—	—	120	—
C3	Low	—	—	48	120
	Medium	—	—	120	240
	High	—	—	240	480
C4	Low	—	—	120	240
	Medium	—	—	240	480
	High	—	—	480	720
C5-I	Low	168	—	240	480
	Medium	168	—	480	720
	High	168	—	720	1 440
C5-M	Low	—	—	240	480
	Medium	—	—	480	720
	High	—	—	720	1 440
Im1	Low	—	—	—	—
	Medium	—	2 000	720	—
	High	—	3 000	1 440	—
Im2	Low	—	—	—	—
	Medium	—	2 000	—	720
	High	—	3 000	—	1 440
Im3	Low	—	—	—	—
	Medium	—	2 000	—	720
	High	—	3 000	—	1 440

1) Use method 1 (see 5.6 for the chemicals used). The purpose of the chemical-resistance test is not the assessment of corrosion protection properties but to assess the ability of a system to withstand highly industrial environments. Thus, the test duration remains the same whatever the durability range is.

For corrosivity category C5-I, the ISO 2812-1 procedure can be replaced or supplemented by the ISO 3231 test (10 cycles, 240 h for "low" durability; 20 cycles, 480 h for "medium" durability; and 30 cycles, 720 h for "high" durability).

2.2.1 Avaliações antes do teste de envelhecimento

Antes dos painéis pintados serem colocados no teste de corrosão acelerada, a tinta deve ser caracterizada pela sua aderência ao substrato. Antes do ensaio acelerado na câmara de névoa salina, a aderência pelo método de *pull off* deve atender o requisito mínimo de 5 MPa conforme norma ISO 4624 [19] e medição de brilho conforme ASTM D523 [28]. Não foi feito o corte da tinta em torno da área onde foi colada a *dolly* para realização do teste de aderência.

2.2.2 Avaliações depois dos testes de envelhecimento

Na avaliação de defeitos nos painéis após o ensaio acelerado, foi utilizada a coleção de normas ISO 4628. As normas ISO 4628 definem um sistema para indicar a quantidade e tamanho de defeitos e a intensidade das mudanças na aparência dos revestimentos e descreve os princípios gerais do sistema utilizado na norma ISO 4628. Especialmente para avaliação do avanço de corrosão ao redor da incisão foram usadas duas normas, a ISO 4628-8 [20] em combinação com a ASTM D7087 [21] para determinação exata da área corroída onde é utilizado o software de tratamento de imagens IMAGEJ e adota-se o critério da Tabela 2 que foi elaborado utilizando a análise das imagens de padrões de pictogramas de corrosão ao redor da incisão, da ISO 4628-8 [20] . É importante destacar que apesar da norma ISO 4628 prever o uso de software para determinação da área atacada, não há na norma ou na literatura científica nenhum critério de classificação para os resultados obtidos a partir desse recurso, evidenciando o caráter inovador da metodologia utilizada neste trabalho. A Tabela 3 apresenta os requisitos de testes de avaliação após o ensaio acelerado de corrosão.

Tabela 2 – Valores de área corroída avaliada por análise das imagens da tabela de pictogramas de corrosão ao redor na incisão presentes na ISO 4628-8 [20]

Grau	Área corroída absoluta (cm^2)
G1 – Muito suave	< 1,4
G2 - Suave	1,4 ≤ A < 2,3
G3 - Moderado	2,3 ≤ A< 3,7
G4 - Considerável	3,7 ≤ A < 6,0
G5 - Severo	≥ 6,0

Tabela 3 – Avaliação depois dos ensaios acelerados, normas e requisitos

Teste	Tempo de avaliação	Norma	Requesitos
Aderência - pull off	24 horas depois do teste	ISO4624 [19]	5 MPa mínimo
Empolamentos	Avaliação imediatamente após	ISO 4628-2 [22]	0 (S0)
Corrosão	Avaliação imediatamente após	ISO 4628-3 [23]	Ri 0
Craqueamento	Avaliação imediatamente após	ISO 4628-4 [24]	0 (S0)
Esfolheamento	Avaliação imediatamente após	ISO 4628-5 [25]	0 (S0)
Corrosão ao redor da incisão	Avaliação imediatamente após	ISO 4628-8 [20]	G1 máximo
Brilho 60ºC	Avaliação imediatamente após	ASTM D 523 [28]	Redução de 10% do inicial

Obs.: qualquer defeito dentro de 1 cm das bordas do painel não devem ser considerado como defeito.

2.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica- Avaliação da Tinta conforme ISO 16773 [26]

Medidas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram utilizadas para avaliar o desempenho na proteção contra a corrosão das amostras revestidas com tinta acrílica DTM em solução eletrolítica de NaCl 3,5%. Medições de EIS foram realizadas no potencial de circuito aberto para diferentes tempos de imersão utilizando um potenciostato provido de analisador de frequência Gamry Referência 600 controlado por software Gamry Framework. Foi adotada uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com um potencial de perturbação senoidal de amplitude de 10 mV rms. Foi usada uma cela de dois eletrodos (tubo de vidro de diâmetro 1 polegada) colada na superfície do corpo de prova pintado com o auxílio de cola silicone não acética. Foram utilizados três eletrodos nas medidas de EIS ,sendo o eletrodo de trabalho o corpo de prova pintado, uma placa de platina o contra eletrodo e um eletrodo Ag/AgCl/KCl sat como eletrodo de referência.

2.4 Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET)

A técnica eletroquímica local de varredura de eletrodo vibratório sobre uma amostra pintada e sobre um defeito provocado com uma microbroca de 200 µm de diâmetro, onde se obtém um mapa de correntes iônicas sobre a área varrida, indicando as correntes anódicas e catódicas, mostrando o efeito protetor dos inibidores presentes na tinta, que atuem na região do defeito provocado. A técnica baseia-se na medição das variações de potencial que existem devidas aos fluxos de correntes iónicas provocadas pelas reações que ocorrem na superfície ativa. As medidas de SVET foram realizadas num equipamento da marca Applicable Eletronics, controlado pelo software ASET-Sciencewares. O tratamento de dados foi realizado no software QuikGrid versão 5.4 Foi utilizado como eletrodo vibratório um microeletrodo de platina/irídio da marca MicroProbes contendo um depósito de platina em sua ponta de 10 µm. Nestes ensaios também foram utilizados dois eletrodos de referência de platina. Em todos os ensaios de SVET, a distância entre a amostra (superfície do aço) e o eletrodo vibratório foi de 150 µm. Nos mapas de correntes iônicas apresentados, a cor vermelha está associada às correntes iônicas resultantes das reações anódicas (processo

de oxidação) e a cor azul está associada as correntes iônicas resultantes das reações catódicas (processo de redução) .
A área analisada durante os ensaios de SVET foi delimitada aplicando cera de abelha sobre as regiões que não seriam analisadas.

3 – Resultados e discussões

3.1 – Testes em câmara de Salt Spray após 1440h segundo ISO 7253 [27]

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos após 1440 horas em Câmara de *Salt Spray*, conforme ISO7253 [27]. Nestas imagens pode-se ver que o painel revestido com a Tinta Acrílica DTM branca com fosfato de zinco modificado. Conforme ISO4628-2 [22] nos corpos de prova da Tinta DTM com fosfato de zinco modificado nota-se ao final dos ensaios acelerados, empolamentos em quantidade e tamanho classificado como 2(S4). Após decapagem do CP com solvente para retirada da tinta, conforme Figura 3, a área corroída absoluta foi medida por software de tratamento de imagens que é de 0,333 cm^2. Tomando por base a Tabela 2, podemos classificar a área corroída como G1 (ataque muito suave).

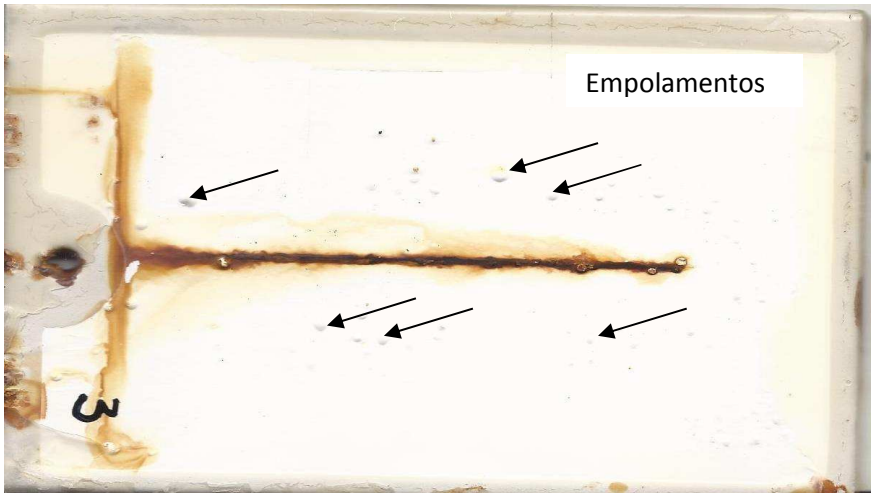


Figura 2 – Corpo de prova pintado com a tinta DTM formulada com fosfato de zinco modificado após 1440h exposto em câmara de *salt spray*

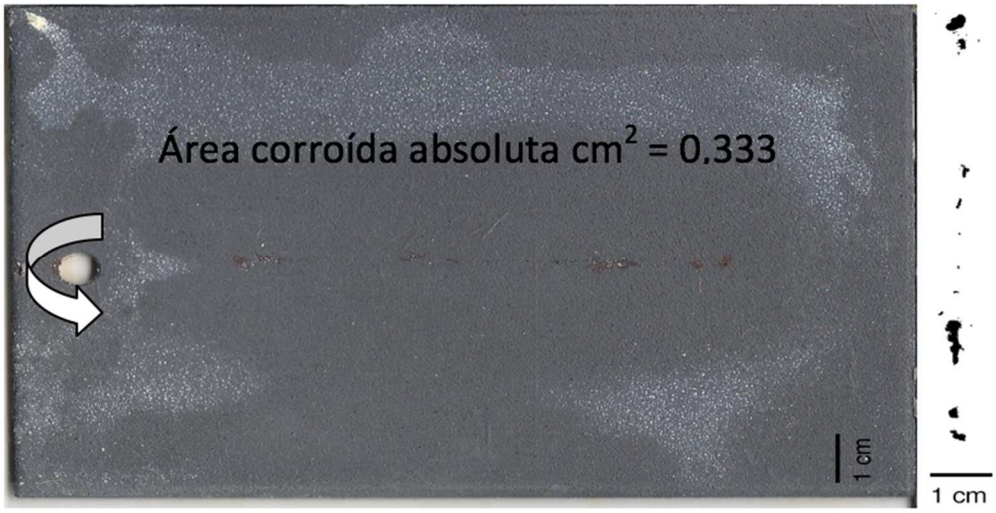


Figura 3 – Corpo de prova pintado com a tinta DTM formulada com fosfato de zinco modificado após 1440h exposto em câmara de *salt spray*

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos após 1440 horas de exposição em câmara de *salt spray*, conforme ISO7253. Nestas imagens pode-se ver que o painel revestido com a tinta acrílica DTM branca com haloisita contendo inibidor corrosão dodecilamina encapsulada. Conforme ISO4628-2 [22] notam-se ao final do ensaio acelerado,

empolamentos classificados em quantidade e medida como 2 (S3), demonstrando uma menor quantidade que para o corpo de prova com o inibidor fosfatosilicato de zinco. Após decapagem do CP com solvente para retirada da tinta, conforme mostra a Figura 5, a área corroída absoluta é 0,852 cm^2. Tomando-se por base a Tabela 2, pode-se classificar como G1 (ataque muito suave)

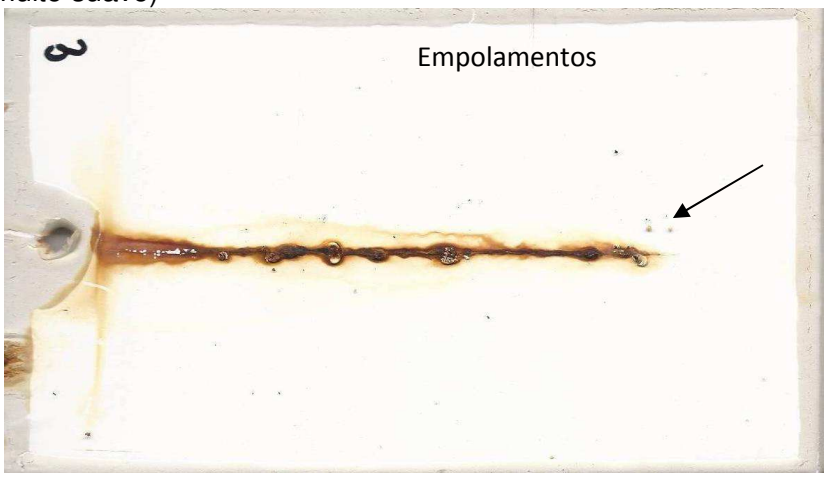


Figura 4 – Corpo de prova pintado com a tinta DTM formulada com haloisita com inibidor de corrosão encapsulado após 1440h exposto em câmara de *salt spray*



Figura 5 – Corpo de prova decapado com a tinta DTM formulada com haloisita com dodecilamina encapsulada como inibidor de corrosão após 1440h exposto em câmara de *salt spray*

3.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica- EIS - avaliação do revestimento seguindo a ISO 16773 [26]

A Figura 6 mostra os resultados de EIS para amostras revestidas com a tinta DTM formulada com fosfato de zinco modificado para tempos crescentes de imersão no eletrólito NaCl 3,5% em massa. A Figura 7 mostra os dados de EIS para amostras revestidas com a tinta DTM formulada com haloisita com dodecilamina encapsulada como inibidor de corrosão para tempos crescentes de imersão no eletrólito NaCl 3,5% em massa. A Figura 8 é a comparação dos dois inibidores para os tempos de 504 e 1008 horas de imersão. Na Figura 6 verifica-se que a tinta aditivada com o fosfatossilicato de zinco apresenta aumento de impedância com o tempo de imersão até 168h de imersão e depois se inicia o decaimento do módulo de impedância mostrando que a tinta passa a apresentar entrada de espécies agressivas até 1008h de imersão onde se verifica queda de meia ordem de grandeza no valor de módulo de impedância, revelando a boa qualidade e proteção da tinta aditivada. A Figura 7 mostra a superioridade dessa tinta aditivada com haloisita, com valores máximos de módulo de impedância ao menos meia ordem de grandeza maior que o sistema aditivado com fosfatossilicato de zinco. A Figura 8, onde se comparam os dois sistemas, mostra de forma clara a superioridade do sistema com haloisita, onde mesmo após 1008h de imersão, não houve grande decaimento nos valores de módulo de impedância.

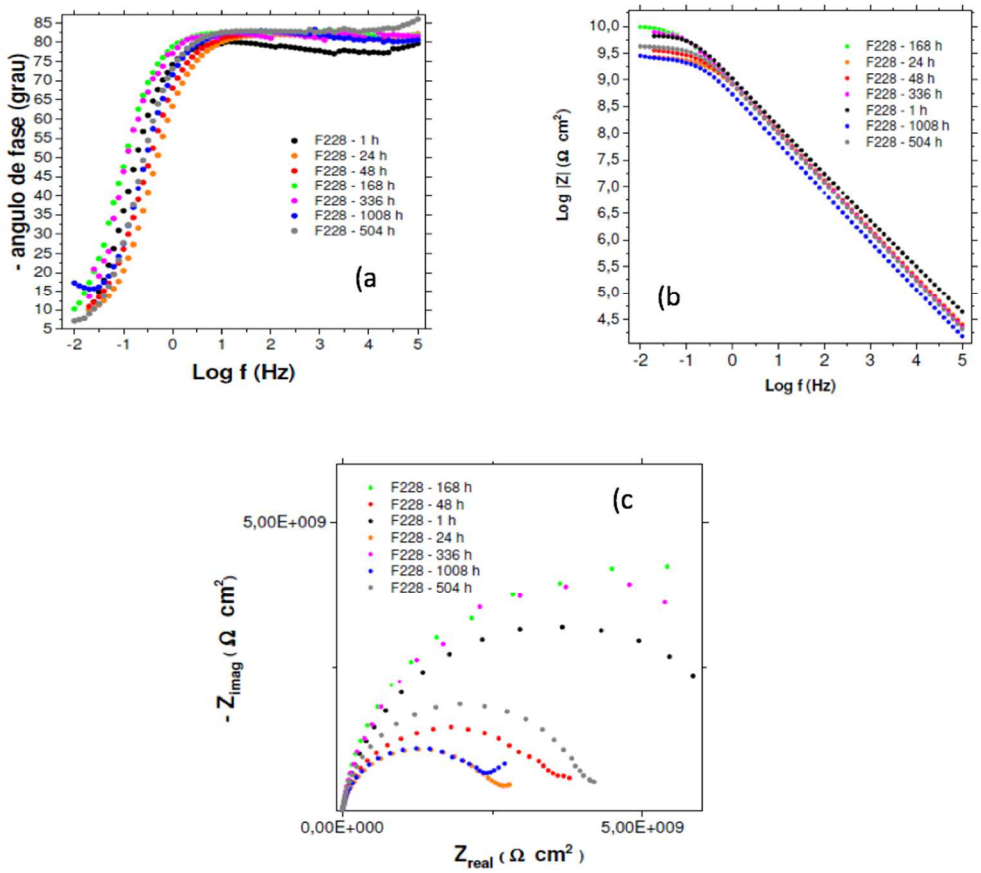


Figura 6 – Diagramas de Bode de log de |Z| vs log f (b) e de ângulo de fases *vs* log f (a) e Diagrama de Nyquist (c) para amostras revestidas com tinta acrílica DTM formuladas com fosfato de zinco modificado depois de diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5%.

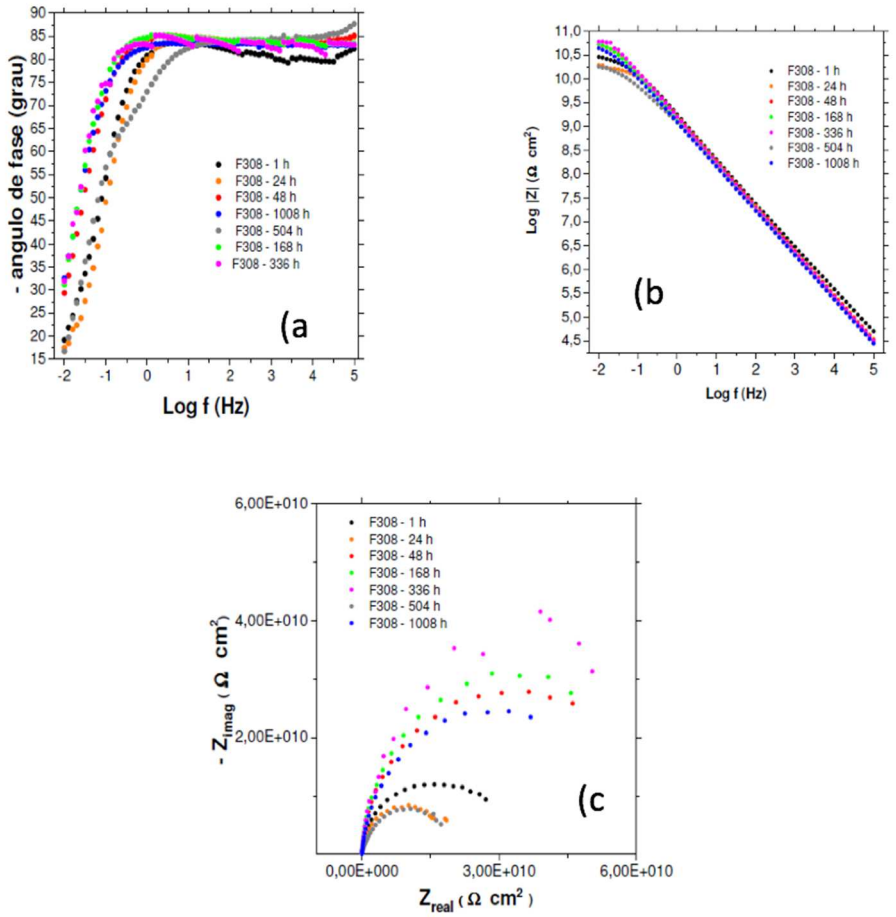


Figura 7 – Diagramas de Bode de log de |Z| vs log f (b) e de ângulo de fases vs log f (a) e Diagrama de Nyquist (c) para amostras revestidas com tinta acrílica DTM formuladas com haloisita com dodecilamina encapsulada depois de diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5%..

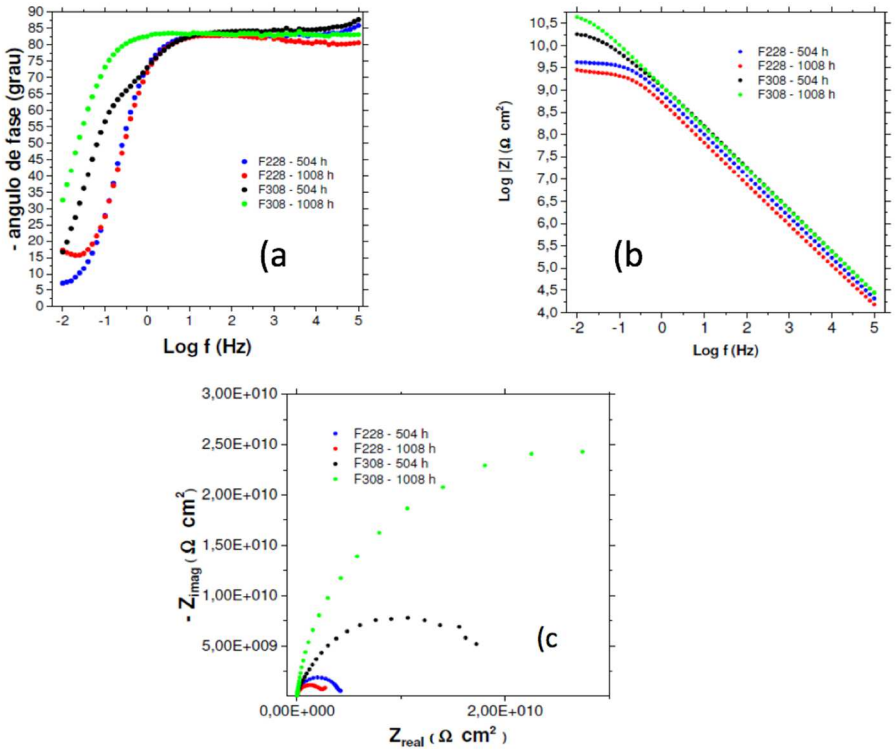


Figura 8 – Diagramas de Bode de log de |Z| vs log f (b) e de ângulo de fases vs log f (a) e Diagrama de Nyquist (c) para amostras revestidas com tinta acrílica DTM formuladas com fosfato de zinco modificado (F228) e com haloisita com dodecilamina encapsulada (F308) depois de diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5%.

3.4 – Testes de aderência pelo método *pull off* conforme ISO 4624[19]

Os resultados das medidas de aderência foram reunidas na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados dos ensaios de aderência pelo método de *pull off*

Sistema de pintura	**Antes do ensaio acelerado**	**Depois do ensaio acelerado por 1440h em câmara de salt spray**
DTM com fosfato de zinco	13 MPa Adesiva B/Y 100%	8,4 MPa 40% Coesiva A/ 60% Adesiva B
DTM com haloisita com inibidor encapsulado	11,8 MPa 5% Coesiva A 95% Adesiva A/B	10,1 MPa 70% Coesiva A 30% Adesiva B

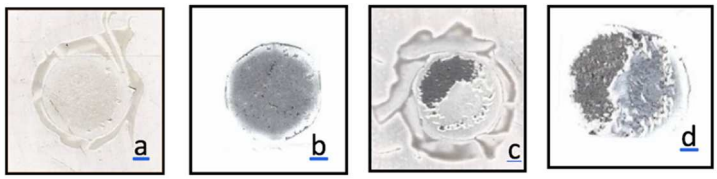


Figura 9 – Imagens teste de aderência pelo método de *pull off* para tinta DTM com fostato de zinco modificado, (a) chapa após medida de aderência antes do ensaio acelerado (b) *dolly* após medida de aderência antes do ensaio acelerado (c) chapa após medida ao final de 1440h em câmara de *salt spray*, (d) *dolly* após medida de aderência ao final de 1440h em câmara de *salt spray*

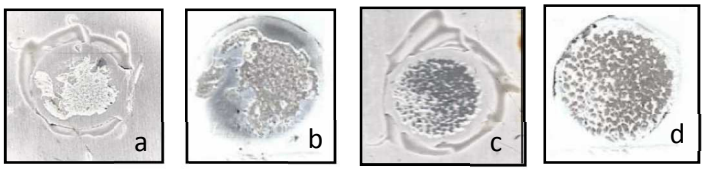


Figura 10 – Imagens após teste de aderência pelo método de *pull off* para tinta DTM com haloisita com inibidor encapsulado, (a) chapa após medida de aderência antes do ensaio acelerado (b) *dolly* após medida de aderência antes do ensaio acelerado (c) chapa após medida ao final de 1440h em câmara de *salt spray*, (d) *Dolly* após medida de aderência ao final de 1440h em câmara de *salt spray*

Conforme ISO12944-6, o requisito de aderência pelo método de *pull off* após o ensaio acelerado é de 5 MPa. Assim, ambos os produtos atendem a norma, porém se notam algumas diferenças expressivas. A tinta formulada com fosfato de zinco modificado tem aderência adesiva melhor que é um dos mecanismos de proteção desse tipo de pigmento, porém é necessário uma menor taxa de tensão em MPa para destacar a tinta após o ensaio acelerado. Na tinta com a haloisita, a aderência adesiva é menor, mas a coesiva é maior, e a taxa de tensão para destacar a tinta após ensaio acelerado foi muito maior e, quando se comparam os dados antes e após o ensaio acelerado, ela se mostra mais adesiva e estável e, portanto, mais resistente à corrosão ao longo do ensaio acelerado de corrosão, mostrando melhor desempenho global.

3.4 – Testes de perda de brilho conforme ASTM D523 [28]

Os resultados de medidas de brilho se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados dos ensaios de perda de brilho

	Antes do envelhecimento UB 60º	**Depois do envelhecimento 1440h *Salt Spray* UB 60º**	**Perda**
DTM com fosfato de zinco	56,2	5,3	50,9
DTM com haloisita com inibidor encapsulado	74,6	39,90	34,7

Como ambas tintas estão com o mesmo PVC (12%) nota-se que a tinta DTM com haloisita está com brilho maior de 74,6 UB contra 56,2 UB para a tinta com fosfato de zinco modificado. A queda de brilho com fosfato de zinco modificado foi mais acentuada, tornando a superfície fosca, o que denota reações fotolíticas entre a resina e o pigmento anticorrosivo. A Tinta DTM com haloisita perdeu, mas ainda conserva-se com semi-brilho de quase 40 UB 60º. Pigmentos como fosfatos de zinco são quimicamente reativos com grupos poliméricos o que acaba por ser fator indesejável neste tipo de pigmento inibidor [13].

3.5 – Resultados das medidas com eletrodo vibratório – SVET

A Figura 11 apresenta os mapas de correntes iônicas obtidos pela técnica de *SVET* para a amostra de aço carbono, revestida com a tinta DTM contendo fosfato de zinco. Através dos mapas apresentados, observa-se que após 1 hora de imersão não há grandes intensidades de corrente iônica sobre a superfície analisada, nem mesmo na região danificada (região central do mapa). Este comportamento está relacionado com a precipitação dos sais de fosfato em ambiente alcalino, que evitam o contato de espécies agressivas com a superfície do aço carbono pelo mecanismo de proteção catódica. No entanto, a partir de 6 horas de imersão, grandes áreas de correntes iônicas anódicas e catódicas são observadas no mapa apresentado, revelando a grande quantidade de pontos onde os sais de fosfato se dissolvem. Após 24 horas de imersão, grandes atividades anódica e catódica podem ser observadas em toda região analisada da amostra, indicando solubilidade do inibidor fosfato de zinco e também, em alguns pontos, e aí não se pode afirmar nada com certeza, que o eletrólito conseguiu superar a proteção por barreira da tinta, atingindo o substrato de aço carbono. A perda de brilho da tinta aditivada com o fosfato reforça a teoria da reatividade e solubilidade que não trouxe grande proteção na região do defeito.

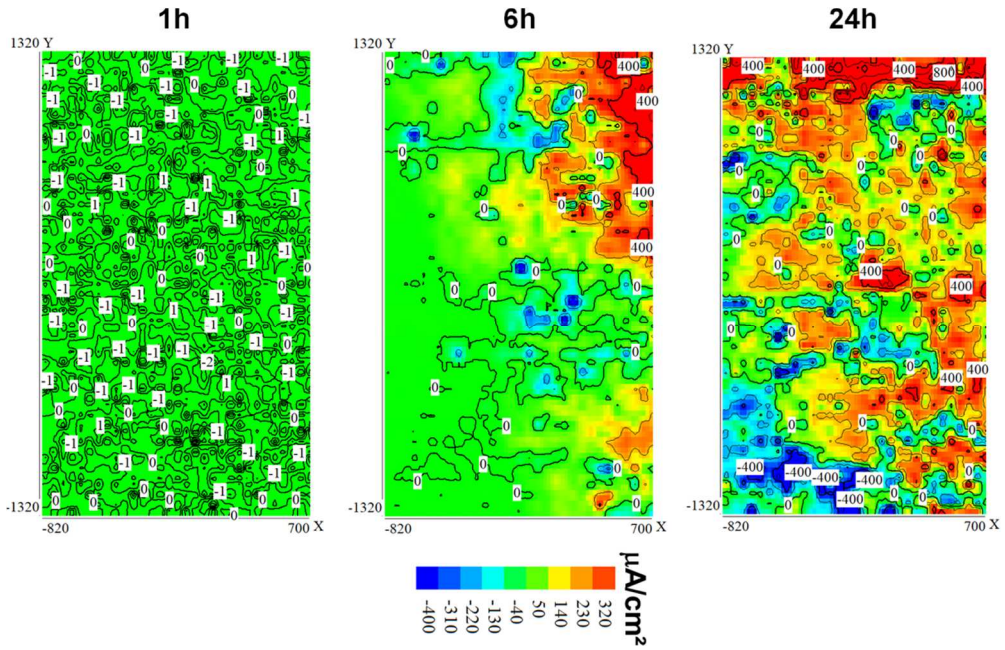


Figura 11 – Mapas de correntes iônicas para a amostra de aço carbono revestida com a tinta DTM, contendo fosfato de zinco, obtidos após 1, 6 e 24 horas de imersão em uma solução de NaCl 0,01 mol/L.

A Figura 12 apresenta os mapas de correntes iônicas obtidos pela técnica de *SVET,* para a amostra de aço carbono revestido com a tinta DTM, contendo haloisita com dodecilamina encapsulada. Através dos mapas apresentados, se observa que após 1 hora de imersão o local onde foi realizado o defeito apresenta uma atividade catódica mostrando que há uma proteção nesta região pela liberação do inibidor de corrosão encapsulado. Após 6 horas de imersão, o revestimento contendo haloisita com inibidor encapsulado não apresentou regiões de atividades anódicas, ao contrário do que foi observado para o revestimento contendo fosfato. Este resultado está associado à liberação do inibidor de corrosão de dentro da haloisita, mesmo que as espécies agressivas consigam penetrar na camada de tinta, bloqueando então as reações de oxidação sobre o substrato. Como o mapa apresentado para 24 horas de imersão não sofreu grandes alterações em relação à 6 horas de imersão, podemos concluir que os inibidores de corrosão encapsulados promoveram uma proteção prolongada e eficiente para o aço carbono.

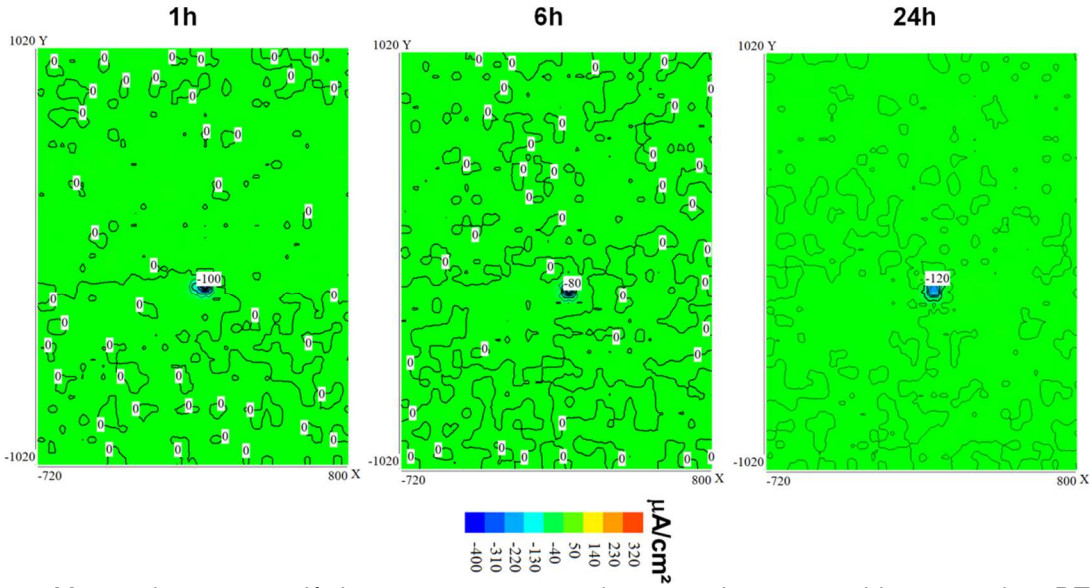


Figura 12 - Mapas de correntes iônicas para a amostra de aço carbono revestida com a tinta DTM, contendo haloisita com inibidor encapsulado, obtidos após 1, 6 e 24 horas de imersão em uma solução de NaCl 0,01 mol/L

Conclusões finais

Os resultados dos ensaios acelerados de corrosão validam o emprego da tinta DTM acrílica à base de água para ambientes agressivos C5.
Os resultados de EIS deixam claro a superioridade em termos de resistência à corrosão do inibidor encapsulado em haloisita, quando comparado com o inibidor fosfato de zinco modificado.
Os resultados com a técnica eletroquímica local, SVET, confirmam a superioridade do sistema aditivado com haloisita que mostrou efeito de autorreparação em comparação com o fosfato de zinco modificado. Os resultados mostraram a solubilidade do fosfatossilicato, mas ele não conseguiu prover efeito de autorreparação à tinta no local do defeito provocado.
As medidas de brilho mostraram que os corpos de prova pintados e com o fosfato modificado perderam o brilho por interação com a matriz polimérica e aqueles pintados com a tinta aditivada com a haloisita, contendo o inibidor encapsulado, mantiveram relativamente bem o brilho, após o ensaio acelerado em câmara de névoa salina.
Os resultados de aderência pelo método de *pull off* foram surpreendentes, mostrando a superioridade do aditivo haloisita em comparação com o aditivo fosfato de zinco modificado pelo aumento significativo da aderência após o ensaio acelerado em câmara de névoa salina.
Vale lembrar que a aditivação empregada foi de 4% em base seca do fosfato de zinco modificado contra 2% em base seca da haloisita.

6 – Referências

[1] Francisco, J.S; Claudino, T; Waterborne Coatings for heavy duty application in M&PC market, International Coating Congress 12th Edition 2011, pp. 3
[2]. Hochheiser, S., *Rohm and Haas: History of a Chemical Company,* University of Pennsylvania Press, Philadelphia, 1986.
[3] Grourke, M.J., "Formulation of Early Rust Resistant Acrylic Latex Maintenance Paints," *J, Coatings Tech.,* 49(632), 1977, pp. 69-75.
[4] c. Flynn, R.W., "Improved Formulation and Performance for Waterborne Acrylic Maintenance Coatings," *Journal of Protective Coatings & Linings,* 1989, pp. 47-52
[5] U.S. Paint & Coatings Industry Market Analysis (2006-2011), National Paint & Coatings Association,2007.
[6] Procopio, L.J; Waterborne acrylics for maintenance and protective coatings; Journal of protective coating & lining; july 2013 pp 18-29.
[7] Fua, Tong-xian Zhanga, Cheng-qi Jib, Fa Chenga, Wen-zhu Cuic and Yu Chena; Optimizing Heavy-duty Anticorrosive Performances of Coating Films Formed by Acrylate-vinylidene Chloride Copolymer Latexes through Twice-painting Technique; Chinese Journal of Polymer Science Vol. 33, No. 1, (2015), 14–22
[8] Clamen,C; Ferrari, T; Fu, Z, Hejl, A; Larson, G, Procopio, L; Rosano, W, Sheppard,A; Swartz, A; Protection of metal with a novel waterborne acrylic/urethane hybrid technology; Progress in Organic Coatings 72 (2011) 144–151.
[9] Almeida, E, Santos,D, Fragata, F; de la Fuente.D,Morcillo.M; Anticorrosive painting for a wide spectrum of marine atmospheres: Environmental-friendly versus traditional paint systems; Progress in Organic Coatings 57 (2006) 11–22
[10] Fazenda Jorge M.R.Tintas Ciencia e Tecnologia 4a edição 2009 pag 363
[11] Vesely David Ing, Jašková Ing. Veronika EFFICIENCY OF ANTICORROSIVE PIGMENTS BASED ON METAL PHOSPHATES Transfer inovácií 15/2009
[12] Leite Adriana O. S.; Araújo Walney S.; MargaritI Isabel C.P.; Correia, Adriana N.; Neto, Pedro de Lima, Journal of the Brazilian Chemical Society, J. Braz. Chem. Soc. vol.16 no.4 São Paulo July/Aug. 2005
[13] Technical Data sheet Resins for Waterborne Acrylic Resin for Industrial Coatings
Website Dow Coatings Materials
[14] ISO 2808:1997**,** *Paints and varnishes — Determination of film thickness.*
[15] ISO 554:1976**,** *Standard atmospheres for conditioning and/or testing — Specifications.*
[16] ISO 8501-1 :1988**,** *Preparation of steel substrates before application of paints and related products - Visual assessment of surface cleanliness - Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated (ed steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings*
[17] ISO 12944-6**,** *Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 6: Laboratory performance test methods and* associated *assessment criteria*
[18] ISO 12944-2:1998**,** *Paints and varnishes - Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Part 2: Classification of environments.*
[19] ISO 4624:1978, *Paints and varnishes — Pull-off for test adhesion.*

[20] ISO 4628-8:1982, *Paints and varnishes — Evaluation of degradation of paint coatings — Designation of intensity, quantity and size of common types of defect - Part 8: Designation of delamination and corrosion around a scribe or other artificial defect.*
[21] ASTM D7087, An Imaging Technique to measure rust creepage at scribe on coated test panels subjected to corrosive environments.
[22] ISO 4628-2:1982, *Paints and varnishes — Evaluation of degradation of paint coatings — Designation of intensity, quantity and size of common types of defect -— Part 2: Designation of degree of blistering.*
[23] ISO 4628-3:1982, *Paints and varnishes — Evaluation of degradation of paint coatings — Designation of intensity, quantity and size of common types of defects — Part 3: Designation of degree of rusting.*
[24] ISO 4628-4:1982, *Paints and varnishes — Evaluation of degradation of paint coatings — Designation of intensity, quantity and size of common types of defect — Part 4: Designation of degree of cracking.*
[25] ISO 4628-5:1982, *Paints and varnishes — Evaluation of degradation of paint coatings — Designation of intensity, quantity and size of common types of defects — Part 5: Designation of degree of flaking.*
[26] ISO 16773:2009 Paints and varnishes -- Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens
[27] ISO 7253:1996, *Paints and varnishes — Determination of resistance to neutral salt spray (fog).*
[28] ASTM D523 – 14 Standard Test Method for Specular Gloss

[29] ABDULLAYEV, E.; PRICE, R.; ; SHCHUKIN, D. LVOV, Y. M. Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole. *Applied Materials & Interfaces***,** v. 1, p. 1437-1443, 2009.

[30] LVOV, Y. M.; SHCHUKIN, D. G.; MOHWALD, H.; PRICE, R. R. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. *ACS Nano***,** v. 2, p. 814-820, 2008.

[31] SHCHUKIN, D.; LAMAKA, S. V.; YASAKAU, K. A.; ZHELUDKEVICH , M. L.; FERREIRA, M. G. S.; MÖHWALD, H. Active anticorrosion coatings with halloysite nanocontainers. *The Journal of Physical Chemistry C***,** v. 112, p. 958-964, 2008.