Proteção Anticorrosiva para estruturas de aço em atmosferas industriais e marinhas com sistema de tinta base aquosa acrílica tipo DTM (direct to metal).

Paulo C. M. Tiano[2] *e Idalina V. Aoki*[1]

[1]*Departamento de Engenharia Química – 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 de manutenção industrial. Os principais tipos de revestimento que utilizam a tecnologia de acrílico são poliuretanos acrílicos hidroxilados com dois componentes, que são frequentemente baseados em polióis acrílicos com excelente durabilidade exterior e tintas decorativas látex à base de água acrílico, que são frequentemente usadas pela facilidade de aplicação e por ser monocomponente. Esse artigo foca em acrílicos específicos e especiais com polímeros tipo “auto-reticulante” em um sistema monocomponente e DTM e descreve a suas propriedades de proteção contra a corrosão para estruturas de aço em condições atmosféricas agressivas.

Por mais de 40 anos, fornecedores de matéria-prima e fabricantes de tintas têm continuamente promovido avanços no desenvolvimento de tintas acrílicas à base de água para manutenção industrial e proteção anticorrosiva. Alguns recentes avanços técnicos no desempenho foram pesquisados nos últimos anos, melhorando a resistência à corrosão e durabilidade desses sistemas para patamares mais elevados enquanto empurra os níveis de VOC para 100 g / L ou ainda menores. Vários grupos relataram a utilização de monômeros funcionais para melhorar tanto a adesão como a resistência à corrosão dos revestimentos acrílicos para metais [1-9] Aderência e resistência à corrosão estão intimamente relacionadas e melhorar a aderência, muitas vezes, afetar positivamente as propriedades protetoras de um filme. A otimização do processo de polimerização tem permitido o uso mais eficaz dos monômeros funcionais, o que é importante porque esses monômeros especiais são muitas vezes mais caros do que os monômeros comuns.

Esse trabalho lança novos acrílicos à base de água tipo DTM com excelentes propriedades de proteção contra corrosão. As avaliações das propriedades anticorrosivas foram realizadas seguindo a norma ISO 12944-6 [10] com resultados de 1440h em teste de névoa salina neutra (ISO 7253) [18], 720h no teste de câmara úmida (ISO 6270) [28] e 4200h no teste cíclico (salt spray, UVB e freeze -18^{o}C) ISO 20340 [34] e seguindo a norma ISO 16773 [33] para a caracterização do comportamento à corrosão com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Como no escopo do projeto foi definido que o tipo de proteção é somente atmosférica deixa-se de fora os testes de imersão em água doce e água salobra conforme (ISO 2812-2) [22]

Os resultados mostraram que apenas como uma única camada dessa tinta à base de água acrílica DTM ecológica proposta funciona como um sistema de pintura recomendado para ser aplicado no substrato de aço com elevada durabilidade para

ambientes C4, C5-M e C5-I equivalentes de categorias de corrosividade atmosférica (ISO 12944-2) [21] o que indica que se pode substituir um sistema composto de primer de epóxi clássico e um acabamento PU com uma menor espessura e apenas 50 g / L de VOC.

Introdução

Os revestimentos de 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 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, e 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, com substratos de concreto cujo desenvolvimento se deu pela primeira vez na década de 1960 [1-2]. Durante os anos 1970, as inovações nos polímeros e formulações de aditivos (por exemplo, pigmentos anticorrosivos) levou 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 sistemas base solvente substituindo 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 ou outras aplicações industriais, tais como acabamento industrial geral do metal, madeira e substratos plástico , 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 revestimento 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 acrílico à base de água [8].

Para proteção anticorrosiva em ambientes extremamente agressivos, como sistemas de pintura industriais e marítimos, usam-se primer ricos em zinco, primer epóxi como revestimento intermediário e como proteção de barreira e acabamentos poliuretanos para terminar o sistema, que atualmente é a melhor tecnologia ainda em uso recomendada para aplicações em ambientes muito agressivos [1,9]. Revestimentos ecológicos foram testados como tinta à base de água epóxi, tintas com alto teor de sólidos e outros sistemas com os resultados bons para ambientes C4 e C5-M [9].
Assim, este trabalho tem como objetivo estudar novas possibilidades de novos revestimentos acrílicos à base de água e usar o conceito DTM com excelentes propriedades de proteção contra corrosão, avaliadas seguindo a norma ISO 12944-6 [10] com testes em câmara de névoa salina, em condensação de água, testes cíclicos e a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

2 - Experimental

2.1- Materiais

Uma tinta acrílica base água DTM (Direct to Metal) desenvolvida pela Indústria Elétrica Marangoni Maretti no Brasil foi avaliada. A tinta foi aplicada com pistola de aplicação por pulverização sobre os corpos de prova de aço carbono jateado. Cada corpo de prova apresentou camada seca homogênea e aparência livre de escorrimentos, sujeiras, crateras, pinholes, empolamentos e over spray. A espessura da película seca foi em torno de 200µm, medidos de acordo com a norma ISO 2808 [16] e não excedeu em 20% o 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 [17], antes do teste de envelhecimento. Os painéis foram cortados nas dimensões de 150 mm x 70 mm para ensaio UV seguindo a ASTM G154 [11] e para outros testes nas dimensões de 150 mm x 100 mm. Sua superfície foi preparada com jateamento abrasivo grau SA 2 ½ conforme definido na ISO 8501-1 [11] até perfil de rugosidade 50 à 70 µm. Foram utilizados três corpos de prova (triplicata) para cada condição de teste.

2.2 – Métodos de teste para desempenho em Laboratório

A coleção de normas - ISO 12944 - destina-se a dar informações sob proteção de estruturas metálica com pinturas, composta de 8 normas. Elas são escritas para profissionais que têm algum conhecimento técnico. 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 [10] 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 [10] 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. Para este projeto o

objetivo é caracterizar essa tinta DTM acrílicas à base de água para a categoria de corrosividade C4, C5-I e C5-M e faixa de durabilidade "HIGH", conforme definido na norma ISO 12944-2 [21]. Os testes e durações dos ensaios apresentados na Tabela 1 são destinados para sistemas de tintas aplicadas em substratos de aço. Para sistemas de tintas destinadas à categoria de corrosividade C5-I da ISO 2812-1 [20] procedimento pode ser substituída ou completada pela ISO 3231 [29] utilizando a duração do teste, 240 h (10 ciclos) para a durabilidade “baixa”, 480 h (20 ciclos) para a durabilidade "média" e 720 h (30 ciclos) para "alta" durabilidade.

Tabela 1 Procedimento de teste para tinta aplicadas sobre aço segundo ISO 12944-6 [10]

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 nos testes de corrosão acelerada ou envelhecimento, a tinta deve ser caracterizada pela sua aderência ao substrato. Antes do ensaio de envelhecimento, a aderência deve atender o requisito mínimo de X_1Y_1 no ensaio de Corte X em conformidade com a norma ISO 16276-2 [32], embora a recomendação de espessura seja superior a 250 μm para Corte X, este teste foi usado porque é o mais adequado para 200 μm espessura.

2.2.2 Avaliações depois dos testes de envelhecimento

Para a avaliação de defeitos nos painéis após o envelhecimento artificial, 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. Esse sistema destina-se a ser utilizado, em particular, para defeitos causados por envelhecimento e às condições atmosféricas, e por mudanças uniformes, tais como mudanças de cor, por exemplo, o amarelecimento. As outras partes da ISO 4628 fornecem padrões de pictogramas ou outros meios para avaliar determinados tipos de defeitos. A Tabela 2 apresenta os requisitos de testes de avaliação após o envelhecimento artificial.

Tabela 2 – Avaliação depois dos testes de envelhecimento, normas e requesitos

Teste	Tempo de avaliação	Norma	Requesitos
Adesão Corte X	24 horas depois do teste	ISO 16276-2[32]	X_1Y_1 minimo
Empolamentos	Avaliação imediatamente após	ISO 4628-2 [24]	0 (S0)
Corrosão	Avaliação imediatamente após	ISO 4628-3 [25]	Ri 0
Craqueamento	Avaliação imediatamente após	ISO 4628-4 [26]	0 (S0)
Esfolheamento	Avaliação imediatamente após	ISO 4628-5 [27]	0 (S0)
Corrosão ao redor da incisão	Avaliação imediatamente após	ISO 4628-8 [19]	1 mm máximo

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 [33]

Medidas Eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímicas (EIS) foram utilizadas para avaliar o desempenho na proteção contra a corrosão das amostras revestidas com tinta acrílica DTM em solução eletrolítica com NaCl 3,5%. Medições de EIS foram realizadas no potencial de circuito aberto para diferentes tempos de imersão utilizando um analisador de frequência Gamry Referência 600 potenciostato/galvanostato controlado por software Gamry Framework. Foi adotada uma faixa de frequência de 100 kHz a 5 MHz, com um potencial de perturbação de amplitude sinusoidal de 10 mV rms.

2.4 Caracterização da Morfologia

Microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi realizada em um equipamento Philips XL 30 juntamente com um espectrofotômetro EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). As amostras pintadas após 48 h de imersão em 3,5% de NaCl foram analisadas e preparadas previamente com depósito por deposição a arco de carbono para torná-las condutoras e evitar a saturação da imagem. A análise por EDS- espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi realizada em algumas regiões particulares.

3 – Resultados e discussões

3.1 – Testes em câmara de Salt Spray segundo a ISO 7253 [18]

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos após 720 horas e 1440 horas de teste. Nestas imagens pode-se ver que o painel branco revestido (à esquerda) e à direita da mesma área sem pintura (ele foi removido após ensaio) que tornam fácil de calcular o avanço de corrosão a partir da incisão. Não é possível observar por inspeção visual depois de 720 e 1440 horas, empolamentos, oxidação, fissuras ou descamação do revestimento. Ao calcular o avanço de corrosão seguinte ISO 4628-8 [25], produtos de corrosão detectados não excedem 1 mm para ambos lados a partir da incisão. Os resultados mostram que o revestimento é aprovado para categoria C5.

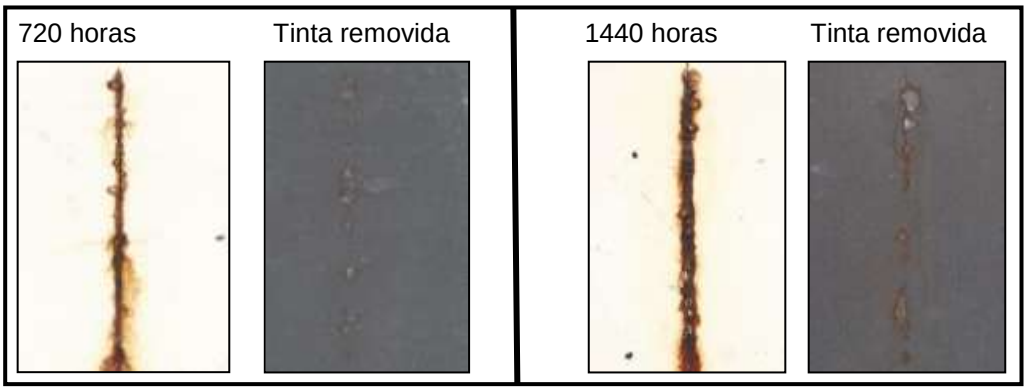


Figura 1 – Aspecto dos painéis depois de 720h e 1440h expostas na câmara de Salt Spray (revestida – à esquerda e revestimento removido - direita)

3.2 – Testes em câmara de umidade saturada segundo a ISO 6270 [28]

A Figura 2 representa os resultados obtidos após 480 horas e 720 horas de teste. Nestas imagens podemos ver o painel branco (à esquerda) e à direita da mesma área sem pintura (removida). Não se pode notar por inspeção visual após 480 e 720 horas empolamentos, corrosão, rachaduras ou descamação no revestimento. Os resultados mostram que o revestimento é aprovado para categoria C5



Figura 2 – Aspecto dos painéis depois de 480h e 720h expostas na câmara de umidade saturada (revestida – à esquerda e revestimento removido - direita)

3.3 – Imersão para avaliação da Resistência Química conforme a ISO 2812-1 [20]

Teste de estresse químico para C5-I Categoria empregando solução aquosa NaOH a 10% (m / m) e solução aquosa de H2SO4 a 10% (m / m) foram realizados em painéis revestidos. A Figura 3 apresenta os resultados de testes de resistência química em ambas soluções, alcalina e ácida, após 168 horas de imersão. Nestas imagens o painel branco (à esquerda) e o painel à direita sem pintura (removida) podem ser observados. Por inspeção visual após 168 horas, não é possível observar empolamentos, corrosão, rachaduras ou descamação. Estes testes são importantes para testar metais para as estruturas que vão estar em contacto com agentes químicos.

Os resultados mostram que o revestimento é aprovado para categoria C5-I.

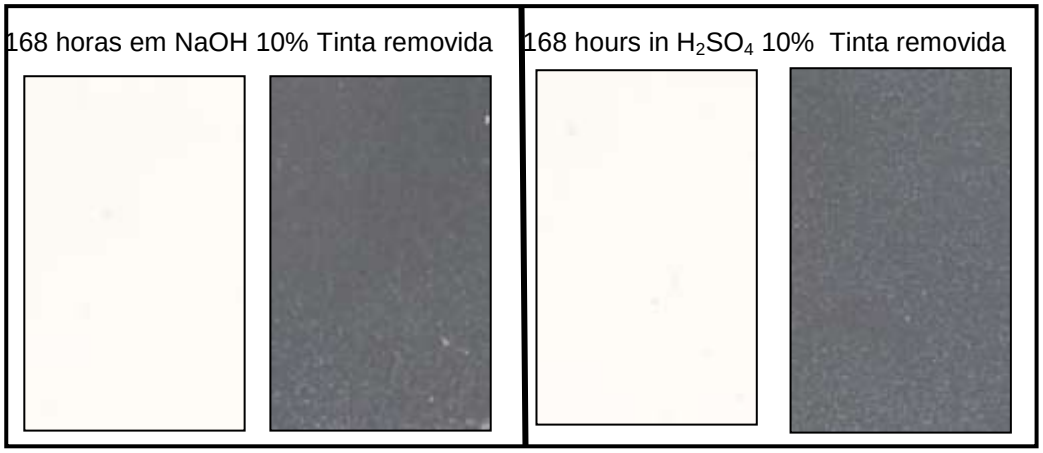


Figura 3 - Aspecto dos painéis após 168h imerso em NaOH 10% and 168h imerso em H_2SO_4 10% (revestida – à esquerda e revestimento removido - direita)

3.4 – Estresse químico em atmosfera contendo dióxido de enxofre conforme ISO 3231[35]

Foi realizado teste de estresse químico para C5-I categoria expondo painéis revestidos numa atmosfera contendo 17.067 ppm de SO_2.A Figura 4 apresenta os resultados da exposição numa atmosfera contendo 2 L de dióxido de enxofre em um volume total de 300 L, após 240, 480 e 720 horas. Nestas imagens podemos ver o painel branco (à esquerda) e o mesmo à direita, da mesma área sem pintura (removida). Não é possível ver após 240 horas de exposição qualquer formação de empolamentos, corrosão, fissuras ou descamação do revestimento. Depois de 480 e 720 horas se pode ver produtos de corrosão (cor marrom). Os compostos de enxofre foram detectados por EDS na superfície do aço de carbono para os maiores tempos de exposição. Estes testes são importantes porque representam áreas poluídas como nas grandes cidades e complexos industriais e confirmou o bom desempenho do revestimento categoria o merecimento C5-I.



Figura 4 - Aspecto dos painéis depois de 240, 480 and 720 horas expostas na atmosfera com 17067 ppm de dioxido de enxofre (revestida – à esquerda e revestimento removido - direita)

3.5 – Teste Adicional de desempenho – Estresse com radiação UV conforme ASTM D 4587-11 [31]

Considerou-se necessário para determinar a capacidade do sistema de pintura para fornecer proteção contra a corrosão, submetê-lo a um teste cíclico usando radiação ultravioleta (UV) e condensação. O teste cíclico foi realizado de acordo com a ASTM D 4587-11 [31] (8 horas a radiação UVA a 60°C e 4 horas de condensação a 50°C para pinturas industriais). A Figura 5 apresenta os resultados ao fim de 500, 1000 e 1500 horas de exposição. O painel branco (à esquerda) e a mesma área com pintura removida, na direita, podem ser observados na Figura 5. Em todos os casos, pode-se notar a perda de brilho, mas o filme de tinta não apresentou escamação e manteve a excelente aderência. Sem empolamentos, corrosão e descamação. Apesar deste teste não ser classificado como um método de avaliação de desempenho de corrosão em ISO-12944-6 [10] os resultados mostraram uma película de revestimento com boa integridade porque não foi detectado gizamento.



Figura 5 – Aspecto dos paineis depois de 500, 1000 e 1500 horas expostas no teste ciclico de radiação UV (revestida – à esquerda e revestimento removido - direita)

3.6 – Teste Adicional de desempenho – Estresse em corrosão severa conforme ISO 20340[34]

A Tinta acrílica DTM foi testada para condições estressantes de corrosão normalmente empregadas para tintas que são aplicadas em estruturas offshore. Sabe-se que, para estas condições o sistema de tinta necessita utilizar primers com proteção catódica de zinco e a NDFT (espessura nominal de película seca) deve ser maior do que 280µm. A pergunta é: "O que acontece com uma tinta DTM acrílica com 200 µm em um teste severo de corrosão? Para responder a esta questão, a norma ISO-20340 [34] foi empregada. Em cada ciclo de corrosão severa se expõem os corpos de prova a uma semana inteira (168h) que incluiu 72 horas em Salt spray, 72 horas de UV / condensação (UVA 4h 60^{o}C/4h de condensação 50°C) e 24 horas de exposição em baixa temperatura de -20°C. Depois foram expostos durante 25 ciclos ou 4200h. Na Figura 6 o resultado do teste dos painéis expostos a 25 ciclos nota-se corrosão apenas nas bordas do corpo de prova. Podemos ver alguns empolamentos de tamanho médio perto das bordas. Analisando-se os painéis após remoção da tinta, o ataque de corrosão está próximo do zero na incisão e no resto da superfície do painel também, exceto em áreas próximas às bordas e conclui-se que houve uma boa proteção. O teste de aderência após 4200h mostrou bons resultados acima da tolerância de 5 Mpa.



Figura 6 – Aspecto dos painéis depois de 4200h expostos no teste ciclico conforme ISO 20340 (revestida – à esquerda e revestimento removido - direita)

3.7 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica- EIS - avaliação do revestimento seguindo a ISO 16773 [33]

A Figura 9 mostra os dados de EIS para amostras revestidas para tempos crescentes de imersão no eletrólito NaCl 3,5% em massa. Os diagramas de Nyquist (Figura 7a) mostram que, após 24 horas de imersão no eletrólito houve uma diminuição notável no módulo de impedância de revestimento, devido, provavelmente, a um estabelecimento de caminhos preferenciais para água e íons em alguns defeitos locais devido à presença de grandes partículas de inibidor de corrosão, apresentados na Figura 8-a. Após 48 h de imersão, o módulo de impedância aumentou novamente e a impedância tem aumentado progressivamente para os tempos de imersão ao longo do tempo, denotando que a tinta torna-se mais resistentes, e este fato deve ser atribuído à ocorrência de reações autorreticulação na matriz polimérica. Os dados EIS são de muito boa qualidade, sem ruídos ou oscilações, mesmo em baixas frequências. Depois de 21 dias de imersão, uma das amostras foi retirada do eletrólito e por inspeção visual e por as imagens de microscópio ótico nenhuma corrosão ou formação de empolamento foi observada conforme ISO 4628-2 [24] grau 0S(0).

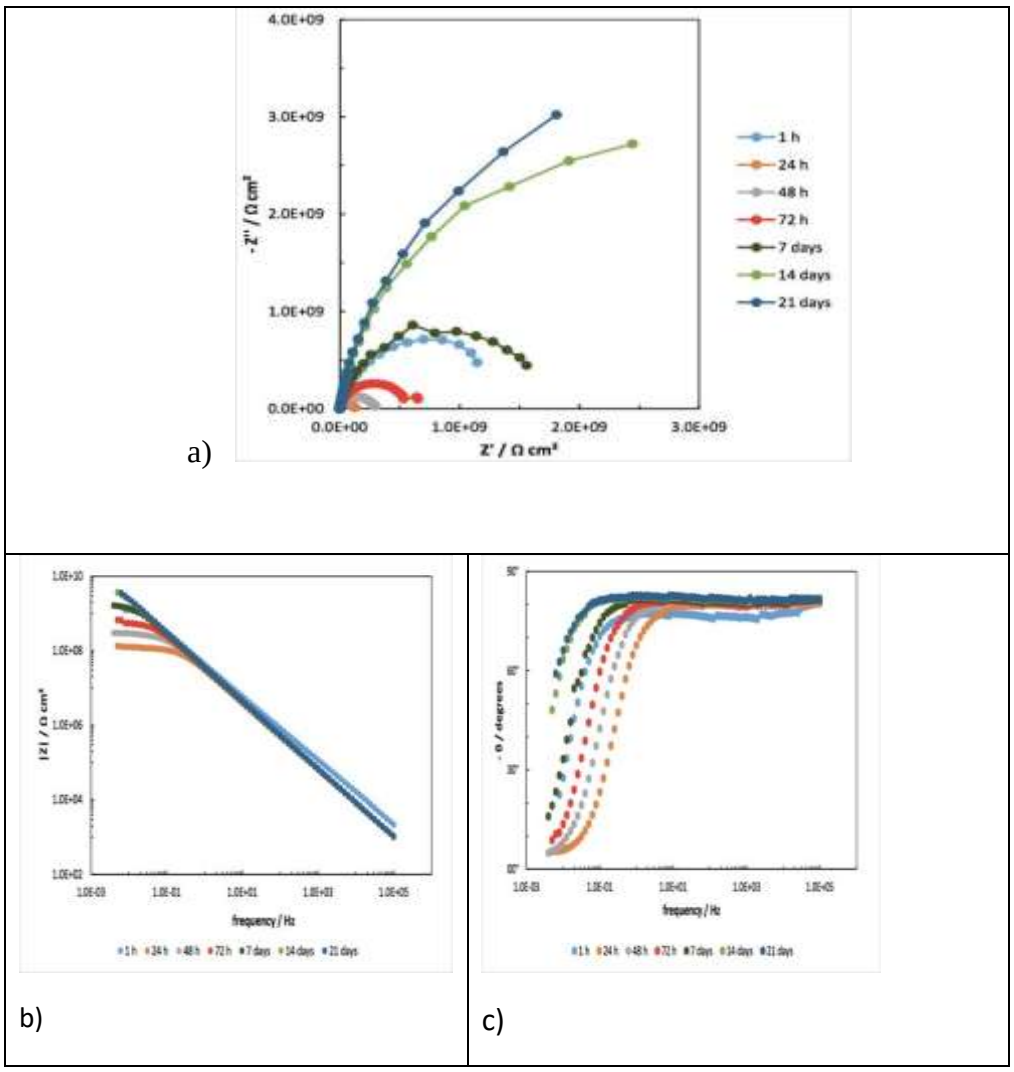


Figura 7 – Nyquist (a) e Bode (b) e Hz vs diagram de ângulo de fases (c) para amostras revestidas com tinta acrílica DTM depois de diferentes tempos de imersões em eletrólito 3,5% NaCl.

3.8 Imagens com Microscópio Óptico

A Figura 8 apresenta o aspecto da amostra da tinta antes (A) e depois (B) da imersão por 25 dias no eletrólito.

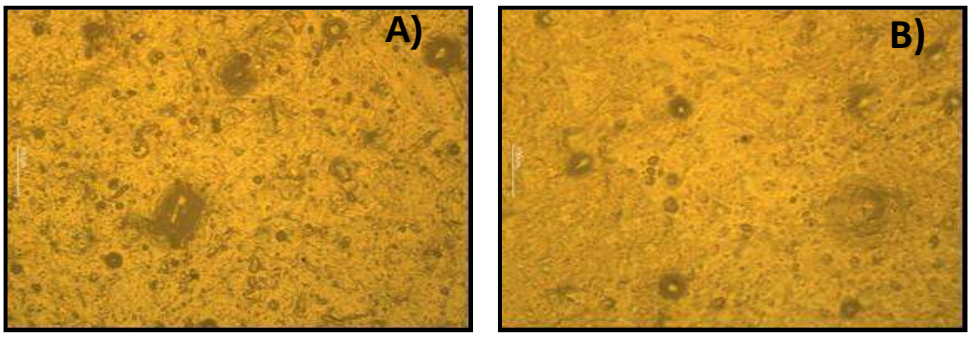


Figura 8 – Imagem da morfologia das superfícies obtida com microscópio óptico dos painéis pintados com a tinta acrílica DTM. (A) painel sem exposição e (B) painel depois de 25 imersos em um eletrólito 3,5% m/m de NaCl.

A superfície antes da imersão apresenta algumas partículas incorporadas na tinta e após imersão parte das partículas parecem ter sido dissolvidas. A presença de Fe nos espectros em torno dessas partículas (ver Figura 9 e a Figura 10 para as regiões 1 e 5) indica ataque para o substrato de aço carbono, que foi bloqueada pela presença de compostos de corrosão. Não há evidência de ataque para o substrato, depois de 25 dias de imersão em 3,5% de NaCl m/m.

3.9 - SEM- Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra da superfície pintada

De modo a compreender o que se passava com o revestimento que diminui primeiro a impedância e após 48 h de imersão no eletrólito a impedância começou a aumentar, a amostra imersa durante 48 h, foi cortada em dimensões 15mmX15mm e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 9. Uma partícula analisada e cuja composição química pode ser vista na Figura 10 que é, provavelmente, um fosfato de zinco, de alumínio, de cálcio e de silício, que comercialmente é conhecido como um inibidor de corrosão.

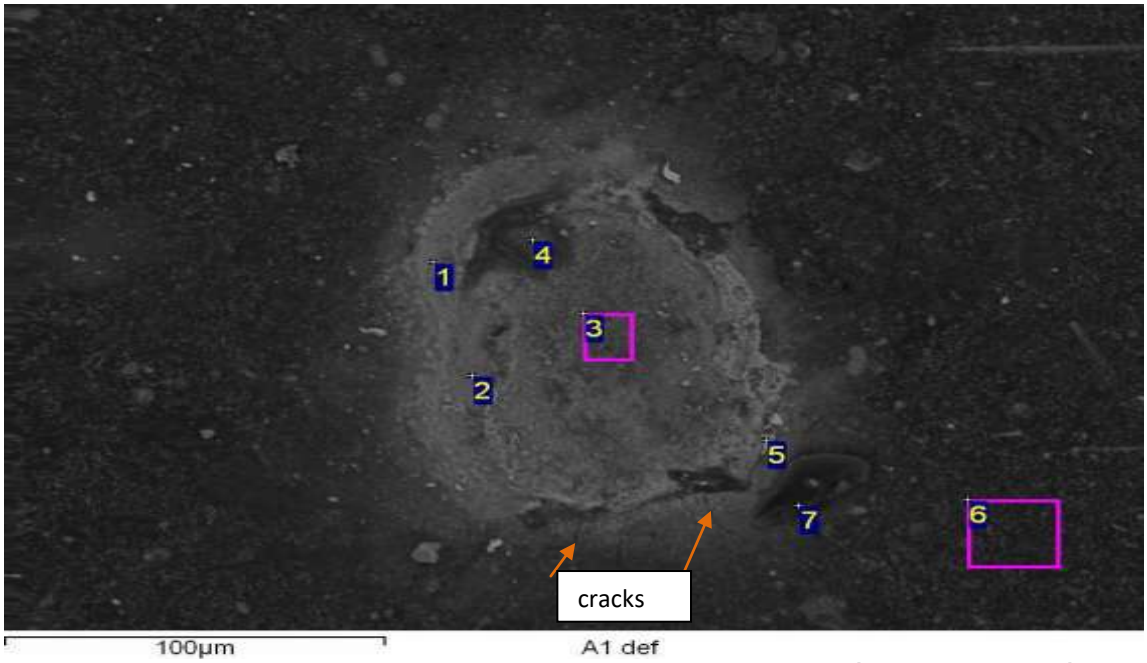
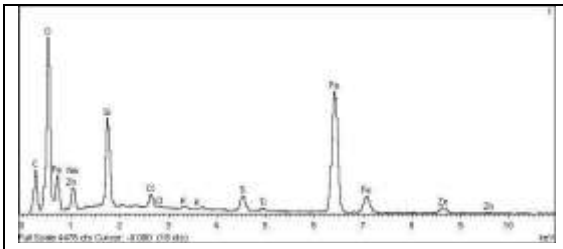
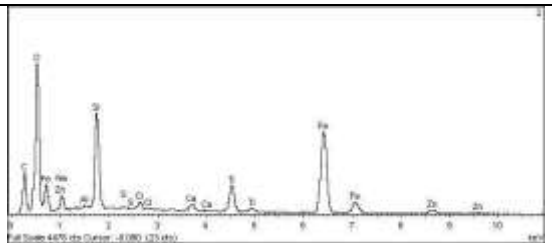
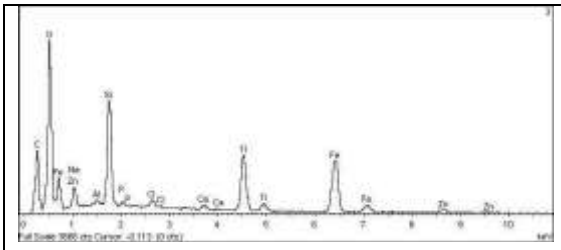


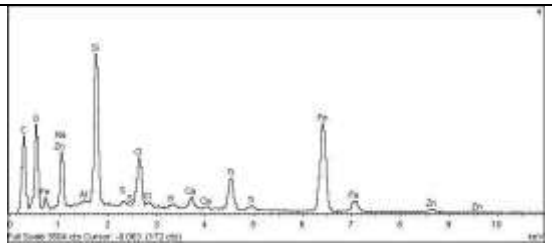
Figura 9 – Imagem do SEM obtida da varredura eletrônica de elétrons da superfície pintada após 48 horas de imersão no eletrólito 3.5% NaCl.

Sete regiões indicadas por números na micrografia na Figura 9 foram analisadas por EDS e os espectros são apresentados na Figura 10.

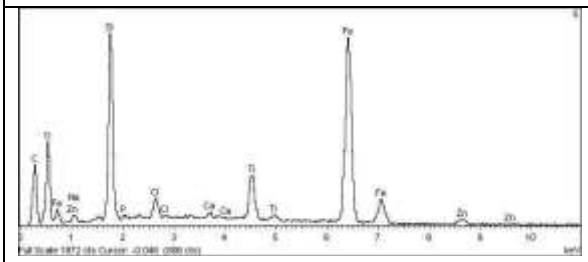
	
Espectro EDS da região 1 da Figura 9	Espectro EDS da região 2 da Figura 9



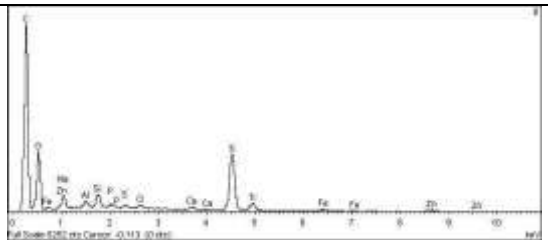
Espectro EDS da região 3 da Figura 9



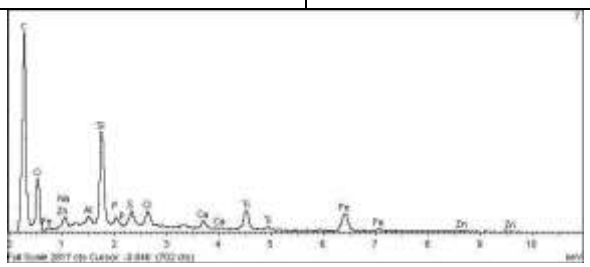
Espectro EDS da região 4 da Figura 9



Espectro EDS da região 5 da Figura 9



Espectro EDS da região 6 da Figura 9



Espectro EDS da região 7 da Figura 9

Figura 10 – Espectro EDS de diferentes regiões marcadas na Figura 9.

Nas regiões 1 e 5, na fronteira da partícula grande (cerca de 100 μm), o pico de Fe é alto e indica que a partícula provocou algumas fissuras no revestimento em torno da partícula e o que criou caminhos para o eletrólito chegar ao substrato. É preciso monitorar as dimensões dos inibidores de corrosão, porque eles podem prejudicar a tinta, se tiverem grandes diâmetros, como esse com 100μm de diâmetro.

3.10 Testes acelerados de corrosão ou testes cíclicos

Tabela 3 com resultados de aderência, empolamentos, craqueamento e esfoliação depois dos testes de envelhecimento acelerado.

Tabela 3 – Resultado de testes

Avaliações / **TESTES**	**ISO 16276 Aderência Antes**	**ISO 16276 Aderência Depois**	**ISO 4628-2 Empola-mento**	**ISO 4628-3 Corro-são**	**ISO 4628-4 Craquea-mento**	**ISO 4628-5 Esfolia ção**	**ISO 4628-8 Corro-são ao redor da incisão**	**ASTM D523 Brilho**
Tolerâncias ISO-12944-6	Min X_1Y_1	Min X_1Y_1	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	Max 1mm	
ISO-7253 - 720h Salt Spray	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	0,5mm	
ISO-7253 1440h Salt Spray	X_0Y_0	X_0Y_1	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	0,75mm	
ISO-6270 - 480h Camara Úmida	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	
ISO-6270 - 480h Camara Úmida	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	
ISO-3231 240h SO2 2L	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	0 mm	
ISO-3231 480h SO2 2L	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 5	0(S0)	0(S0)	0 mm	
ISO-3231 720h SO2	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 5	0(S0)	0(S0)	0 mm	
ISO-2812-1 168h H_2SO_4 10% Imersão	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	
ISO-2812-1 168h NaOH 10% Imersão	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	
ASTM D4587-11 500h UV/Cond Test	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	30i/5f
ASTM D4587-11 1000h UV/Cond Test	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	30i/5f
ASTM D4587-11 1500h UV/Cond Test	X_0Y_0	X_0Y_0	0(S0)	Ri 0	0(S0)	0(S0)	NA	30i/5f
ISO20340 4200h Teste Ciclicot		X_0Y_1	2 (S4)	Ri 2	0(S0)	0(S0)	0,25 mm	

Os resultados da Tabela 3 indicam que a tinta é muito resistente e pode ser especificado para o ambiente de C4 e C5 categorias agressividade.

4 – Tryouts

Para teste em campo, algumas aplicações reais foram feitas com esta tinta e são descritas abaixo.

4.1 – Tryout 1 - Pintura de um Tanque de compensação de óleo – Transformadores Elétricos



Figura 11 – Pintura de um tanque de compensação de óleo de um transformador elétrico em 06/04/2015, em Jundiaí -SP.

Aplicado 3 camadas seca de 80 μm com intervalos de 40 minutos entre elas totalizando 240 μm.
Objetivo de homologação da tinta DTM Acrílica base aquosa para substituir sistema primer epoxy e acabamento PU solvente com a mesma camada com as mesmas camada final de 240 μm

Resultados e discussões do tryout 1.

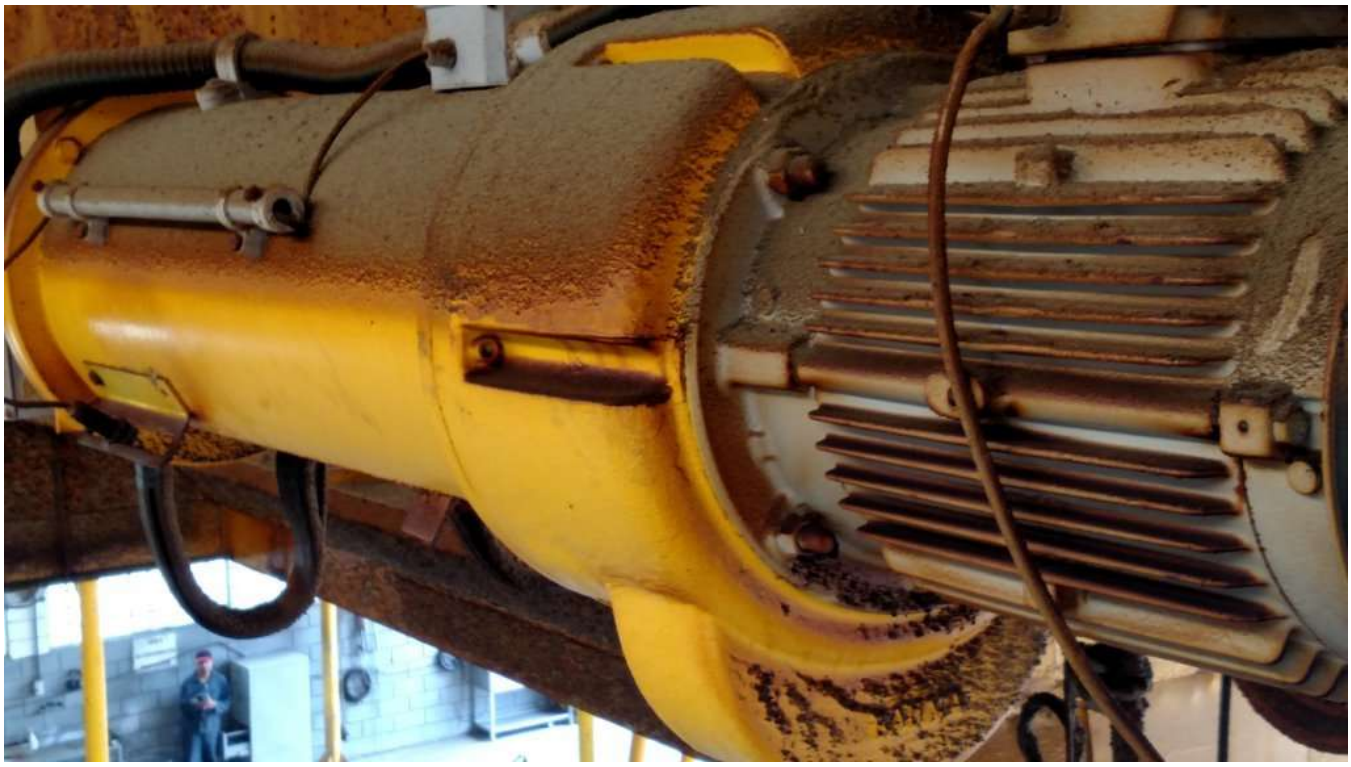
A tinta DTM acrílica teve desempenho excelente, com secagem rápida, alastramento bom, com facilidade de aplicar e com baixíssimo odor. O ponto negativo foi à formação de filme que demanda um tempo maior comparado com uma tinta base solvente catalisada. Esse fator impacta no tempo de processo, pois muitas peças devem ser cintadas para transporte depois de 48 horas. No caso na tinta DTM acrílica o filme além de ser mais mole, a formação do filme é mais lenta comparado com os sistemas tradicionais epoxy+PU.



Figura 12 – Aspecto da Pintura DTM Acrílica após cintamento depois de 48h da aplicação e com 168h de cintamento.

4.2 – Tryout 2 - Pintura de um Talha de uma ponte rolante – Industria Pesada

Foram aplicados 200μm da tinta DTM um uma talha de uma ponte rolante.
Objetivo desse tryout 2 é a comprovação da eficiência da proteção em ambientes extremamente agressivos em uma galvanização a quente onde a peça é expostas a vapores quentes com ácido clorídrico durantes períodos longos e rotinas operacionais de 24h, 6 dias por semana e 12 meses ao ano.


Figura 13 – Aspecto da Pintura DTM Acrílica (em amarelo) após 9 meses de operação.

Resultados e discussões do tryout 2.

A Figura 13 nota-se que a parte pintada depois de 9 meses com a tinta acrílica DTM (cor amarela) está perfeita, lembrando que o ambiente possui um tanque de 25.000L de ácido clorídrico com concentração de 16%. Nota-se a diferença de desempenho comparado-se com carcaça do motor elétrico que apresenta oxidação vermelha (motor com pintura especial para ambientes agressivos).

4.3 – Tryout 3 - Pintura de um sistema de exaustão de vapores e gases

Aplicado 200μm de camada seca em um sistema de exaustão de gases. O sistema expele vapores e gases quentes a temperaturas de 90oC. Nessa mistura de gases obtidos da queima de combustíveis fósseis para aquecimento de caldeiras gerando CO_2, CO, NOx, SO_2 e vapores de água.

Objetivo desse tryout 3 é a comprovação da eficiência da proteção em ambientes extremamente agressivos pois a combinação de vapor de água com gases de combustão de hidrocarbonetos geram uma atmosfera ácida e corrosiva durante períodos longos e rotinas operacionais de 24h, 6 dias por semana e 12 meses ao ano.



Figura 14 – Aspecto da Pintura DTM Acrílica após 12 meses de operação.

Resultados e discussões do tryout 3.

Na Figura 14 nota-se que a parte pintada após 12 meses com a tinta acrílica DTM está perfeita.

5. Conclusões

Os resultados do Salt Spray, câmara de umidade e de teste imersões aprovam esta Tinta DTM Acrílica para C4 (alto), C5-M muito alto marinho e C5-I muito alto industrial segundo a ISO-12944-6. No teste com SO_2 conforme ISO 3231 não está aprovada para 480 h e 720h.

No teste cíclico Offshore segundo a ISO 20340 a tinta demonstrou uma proteção muito boa ao metal. Pela técnica de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) a impedância diminuiu após 24 horas de imersão, mas após 48 horas aumentou progressivamente para tempos de imersão mais longos, denotando que a tinta torna-se mais resistente com o passar do tempo e esta é uma prova de que as propriedades de autorreticulação funcionam no sistema de formação de película.

Os resultados apontam que esta tinta pode substituir um primer epóxi clássico e um acabamento PU com menor espessura e apenas 50 g / L de VOC.
Os resultados dos tryouts mostram que atende às necessidades de proteção em ambientes agressivos.

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] 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*
[11] ASTM G154 - Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials.
[12] 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*
[13] ISO 8503-1:1988, *Preparation of steel substrates before application of paints and related products — Surface roughness characteristics of blast-cleaned steel substrates — Part 1: Specifications and definitions for ISO surface profile comparators for the assessment abrasive blast-cleaned surfaces.*
[14] ISO 8503-2:1988, *Preparation of steel substrates before application of paints and related products — Surface roughness characteristics of bIast-cleaned steel substrates — Part 2: Method for (he grading of surface pro file of* abrasive blast-cleaned steel *— Comparator procedure.*
[15] ISO 7384:1986, *Corrosion tests in artificial atmospheres — General requirements.*
[16] ISO 2808:1997**,** *Paints and varnishes — Determination of film thickness.*
[17] ISO 554:1976**,** *Standard atmospheres for conditioning and/or testing — Specifications.*
[18] ISO 7253:1996, *Paints and varnishes — Determination of resistance to neutral salt spray (fog).*
[19] ISO 4628-8:1982, *Paints and varnishes — Evaluation of degradation of paint coatings — Designation of intensity, quantity and size of common types of defects — Part 8: Assessment of degree of lamination and corrosion around a scribe or artificial defect.*

[20] ISO 2812-1:1993, *Paints and varnishes — Determination of resistance to liquids — Part 1: General methods.*
[21] ISO 12944-2:1998**,** *Paints and varnishes - Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Part 2: Classification of environments.*
[22] ISO 2812-2:1993, *Paints and varnishes — Determination of resistance to liquids — Part 2: Water immersion method.*
[23] ISO 4628-1:1982, *Paints and varnishes — Evaluation of degradation of paint coatings — Designation of intensity, quantity and size of common types of defects — Part 1: General principles and rating schemes.*
[24] 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.*
[25] 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.*
[26] 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.*
[27] 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.*
[28] ISO 6270:1980, *Paints and varnishes — Determination of resistance to humidity (continuous condensation).*
[29] ISO 3231:1993, *Paints and varnishes — Determination of resistance to humid atmospheres containing sulfur dioxide.*
[30] ISO 4624:1978, *Paints and varnishes — Pull-off for test adhesion.*
[31] ASTM D4587-11 — Fluorescent UV Condensation Exposure of Paint and Related Coatings
[32] ISO 16276-2 Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Assessment of, and acceptance criteria for, the adhesion/cohesion (fracture strength) of a coating - Part 2: Cross-cut testing and X-cut testing
[33] ISO 16773:2009 Paints and varnishes -- Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens
[34] ISO 20340:2009 Paints and varnishes -- Performance requirements for protective paint systems for offshore and related structures