

FORMULAÇÃO IDEAL DE REVESTIMENTO FENÓLICO, VISANDO A PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DE AÇO CARBONO (*)

Lídia Vasconcellos de Sá ¹

Gastão Rúbio de Sá Weyne ²

RESUMO

A presente pesquisa propõe a formulação de um revestimento orgânico anticorrosivo que possa substituir o uso de ligas e metais nobres na proteção de equipamentos de aço carbono. O veículo utilizado foi uma resina fenólica, associado ao dióxido de titânio e ao óxido de cromo verde, como pigmentos. Dois métodos de formulação foram utilizados e comparados com medidas experimentais. Os produtos obtidos por esses métodos foram testados em nevoa salina, álcali, ácido e polarização anódica. Após avaliação desses ensaios, a formulação ideal foi determinada.

ABSTRACT

The present research proposes the formulation of an anticorrosive organic coat that can substitute the use of alloys and noble metals in the protection of carbon steel equipments. The binder utilized was a phenolic resin associated to titanium dioxide and chrome oxide green as pigments. Two formulation methods were utilized and compared with experimental measurements. The products obtained through these methods were tested in salt spray, alkali, acid, and anodic polarization. After evaluation of these essays, the ideal formulation was determined.

INTRODUÇÃO

Como materiais alternativos no combate à corrosão, os revestimentos orgânicos protetores têm sido amplamente empregados nos últimos anos. Os tipos atualmente disponíveis no mercado apresentam, porém, restrições de uso em equipamentos de processo, devido a limitação de resistência química e operação em temperatura acima de 100°C. As resinas termorrígidas polimerizadas a quente, fornecem grande vantagem, pois não apresentam tais restrições.

(*) Parte deste trabalho baseia-se na Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da USP por Lídia Vasconcellos de Sá, orientada por Gastão Rúbio de Sá Weyne (Fevereiro de 1987).

- 1 Engenheira Química pela Escola de Engenharia da Universidade Marckenzie e Mestre em Engenharia Química pela Escola Politécnica da USP.
- 2 Professor Assistente-Doutor do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, Responsável pelo Setor de Petróleo e Petroquímica.

Vários fatores são responsáveis pela escolha da resina fenólica como revestimento protetor. Entre esses fatores, podem ser citados os seguintes: (1) alta resistência química, principalmente a ácidos fortes, o que indica sua utilização no revestimento interno de equipamentos de processo; (2) alta resistência aos efeitos de temperatura, chegando em alguns casos a serem utilizadas em temperaturas de até 240°C; (3) baixo custo, o que torna viável a substituição de metais de alta resistência à corrosão por aço carbono revestido com essa resina.

Os aspectos considerados contituem importante razão para a realização do presente trabalho, no qual objetivou-se formular um revestimento altamente resistente e de baixo custo em relação aos metais nobres. Para tanto, utilizou-se a resina fenólica associada a dois pigmentos: o óxido de cromo verde e o dióxido de titânio, sendo essas matérias-primas disponíveis no mercado nacional, de qualidade comprovada e baixos custos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A linha geral do trabalho foi conduzida na seguinte sequência: (a) caracterização e ensaios das matérias-primas; (b) ensaios de formulação e preparação do revestimentos; (c) ensaios de névoa salina; (d) ensaios de imersão em ácido e em álcali; (e) ensaios de polarização.

2.1. Caracterização e endaios das matérias-primas

2.1.1. Resina fenólica

A resina fenólica utilizada como veículo ou ligante do revestimento foi do tipo resol, pura. Fornecida pela Alba Química S.A. como pré-poli-mero em solução, as especificações dessa resina são mostradas na Table I.

TABELA I - Especificações da resina fenólica tipo resol

Aspecto	Líquido viscoso, transparente
Cor	Marrom
Viscosidade (25°C)	200 a 500 cps
pH	7,2 a 7,9
Teor de sólidos	58% ± 2% em peso
Densidade absoluta	1,060 g/cm ³
Solvente	Álcool etílico

Devido à necessidade de utilização de dados precisos na formulação, alguns desses valores fornecidos pelo fabricante foram verificados como segue: a) Densidade absoluta - Norma ASTM D 1475 (11) : 1,0887g/cm³(25°C)

b) Teor de sólidos - Norma ASTM D 2697 (14): 56,46% em peso.

2.1.2. Óxido de cromo verde

O óxido de cromo verde utilizado foi fornecido pela Globo Tintas e

Pigmentos S.A., cujas especificações são mostrada na Tabela II.

TABELA II - Especificações do óxido de cromo verde

Pureza	96% mín; Cr ₂ O ₃
Umidade residual	0,30% máx.
Retenção em malha ABNT 325	0,05%
Densidade absoluta	4,8 a 5,0 g/cm ³

Esses valores foram comparados na forma ASTM D 263 (4), verificando-se que são aceitáveis. A densidade absoluta verificada pela Norma ASTM D 153-Mét. B (3), acusou um valor de 5,0 g/cm³.

2.1.3. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio utilizado foi do tipo rutilo, fronecido pela TIBRÁS - Titânio do Brasil S.A.. As especificações do material, fornecidas pelo fabricante, são apresentadas na Tabela III.

Tabela III - Especificações do dióxido de titânio (rutilo)

Pureza	94% TiO ₂
Modificadores	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZnO
Adsorção de óleo	24 g óleo/100g pigm.
Densidade absoluta	41 g/cm ³

Esses valores foram comparados aos especificados pela Norma ASTM D 476-Tipo III (3), verificando-se que são aceitáveis. A densidade absoluta foi determinada e verificada, obtendo-se o valor de 4,1 g/cm³ (6).

Os dois pigmentos envolvidos foram ensaiados quanto às suas respectivas distribuições granulométricas, segundo a Norma ASTM E 20 (15), conforme recomendado por Gardner e Sward (20). Para tanto, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura MEV ETEREOSCAN, marca Cambridge, modelo TL 1022 - OM - 96113.

2.2. Formulação e preparação do revestimento

2.2.1. Determinação da máxima densidade aparente

Diversas misturas de dióxido de titânio e óxido de cromo verde foram testadas quanto à densidade aparente. Para isso, cada sistema binário previamente pesado foi peneirado por cinco vezes, em peneira ABNT nº 325, com abertura igual a 44 µm, de modo a garantir completa mistura dos componentes. As medidas de densidade aparente foram realizadas em um cilindro graduado, sob agitação, até obter-se volume constante da mistura ensaiada. A composição para a qual ocorre a máxima densidade aparente foi então determinada e a esta corresponde o máximo empacotamento e, portanto, a máxima concentração crítica de pigmentos em volume (CPVC máx.). As composições escolhidas para esse ensaio (% em peso) de cada componen-

EBRATS 87

te, foram:

%TiO ₂	100	80	60	40	20	0
%Cr ₂ O ₃	0	20	40	60	80	100

2.2.2. Método de Engler

Conhecida a distribuição granulométrica de cada pigmento através das micrografias, determinou-se o pigmento fino e o pigmento grosseiro. Ensaio de adsorção de óleo de cada pigmento e das misturas binárias destes foram então realizadas, segundo a Norma ASTM D 281 (5) e conforme recomendado por Gardner e Sward (20); as misturas escolhidas foram as mesmas utilizadas no item 2.2.1. Os valores de CPVC então encontrados foram esquematizados graficamente em função das respectivas composições, obtendo-se seu valor máximo e as porcentagens de cada pigmento para as quais este ocorre.

2.2.3. Método de Bierwagen

Sendo este método normalmente aplicado para uma mistura de pigmentos previamente determinada, considerou-se uma mistura para a qual ocorre o máximo fator de empacotamento, conforme item 2.2.1 como sendo a ideal.

2.2.4. Fabricação e aplicação do revestimento

Para a fabricação das tintas de diversas concentrações de pigmento em volume (PVCs), utilizou-se um moinho de esferas. Na moagem da tinta, foram utilizadas esferas de vidro de diâmetro 0,2mm, em quantidade tal que estas ocupassem 2/3 do volume de pasta a ser moída. Já que o tempo de moagem varia em função da quantidade de sólidos e da natureza dos mesmos na pasta, fixou-se a granulometria da tinta moída em 20µm, medida segundo a Norma ASTM D 1210 (9). Este valor de granulometria foi escolhido arbitrariamente, sabendo-se, por comparação com produtos comerciais, que fornece revestimentos de bom acabamento. A aplicação das tintas nas placas de aço carbono 1010 utilizadas como substrato foi efetuada em cabine de pintura, com pistola de ar comprimido.

2.2.5. Secagem do revestimento

Considerando que a resina fenólica utilizada é polimerizada por ação de alta temperatura, a secagem do revestimento em todos os ensaios foi efetuada em estufa de ventilação forçada, com termostato até 250°C. A secagem foi efetuada na seguinte sequência: a) elevação vagarosa de temperatura até 80°C; b) manutenção entre 80°C e 90°C por uma hora; c) elevação vagarosa até 150°C; d) manutenção entre 105°C e 110°C por uma hora.

ra; e) elevação vagarosa até 150°C; f) manutenção a 150°C por uma hora; g) elevação vagarosa até 160°C.

2.2.6. Determinação do CPVC experimental

Através dos métodos de Engler (19) e Bierwagen (18), foram obtidos dois valores de concentração crítica de pigmentos em volume (CPVC). Para compará-los com valor determinado experimentalmente, medidas de brilho em cinco tintas de concentração de pigmento em volume (CPVCs) próximas a esses valores foram efetuadas, já que ocorre brusca variação dessas medidas se atinge o CPVC experimental. Para as medidas de brilho foi utilizado um colorímetro Gardner XL-20, sistema Glossgard, padrão 162-B, obedecendo a Norma ASTM D 523 (7), com ângulo de medida de 60°. Utilizaram-se placas de aço carbono 1010 na confecção das amostras, que receberam tratamento superficial em politriz, com lixa 100. A espessura das placas usadas foi de 3 mm, de modo a garantir que o lixamento não interferisse na planicidade das amostras e, portanto, nas medidas de brilho. As espessuras das tintas aplicadas foram de 70µm a 80µm, medidas segundo a Norma ASTM E 376 (16), pelo aparelho UPA-Accuderm Thickness 'gauge. Essa espessura foi escolhida de modo a garantir cobertura total do substrato, para que não houvesse interferência deste nas medidas de brilho.

2.3. Ensaio de névoa salina

Com cinco tintas preparadas para os ensaios de brilho, conforme o item 2.2.6, um ensaio preliminar de névoa salina ("salt spray") foi efetuado segundo a Norma ASTM B 117 (2). A exposição foi de 480 horas. Esse ensaio preliminar visou verificar se o método seria eficaz para o tipo de revestimento e para as composições escolhidas. Após os mesmos, ensaios definitivos foram então realizados.

2.3.1. Preparação da superfície dos corpos de prova

Como substrato, utilizaram-se placas de aço carbono 1010, de espessura 1 mm, com dimensões 150mm X 70mm. Para garantir melhor aderência do revestimento ao aço (substrato), as placas foram, desengraxadas com tolueno e jateadas ao metal branco, segundo padrão SSPC-SP5 (24). Esse padrão garante um maior perfil de ancoragem e permite que o metal fique isento de carepas de laminação, óleo ou óxidos. O abrasivo utilizado para o jateamento foi areia, transportada por ar comprimido submetido à secagem.

2.3.2. Aplicação do revestimento e ensaios preliminares

Aplicadas por pistola a ar comprimido, em cabine de pintura, as

demãos dessas cinco tintas apresentaram uma espessura média de 40 μm , medidas conforme descrito no item 2.2.6. A viscosidade foi de 60 segundos, medida no copo Ford nº 4, segundo o método ASTM D 1200 (8). Após a aplicação e pré-secagem da primeira camada, conforme item 2.2.5, um teste de porosidade com o aparelho Holiday Detector foi realizado, segundo a Norma G 62 (17), aplicando-se 1000 volts. Essas medidas indicaram que, para uma espessura de 40 μm , conforme prática consagrada pelas indústrias de tintas com diversos produtos, é muito baixa para pinturas de acabamento. Como o revestimento formulado neste trabalho é constituído de apenas um componente, isento, portanto, de "primer" e de acabamento, optou-se por uma espessura final seca de $120 \pm 10\mu\text{m}$ para os ensaios de névoa salina, considerada uma espessura média comumente usada na aplicação de tintas. Sendo as bordas das amostras os locais mais sujeitos a falhas e poros, estas foram isoladas com um revestimento epoxídico, em razão de sua resistência às condições do teste. As amostras foram então deixadas secar à temperatura ambiente por sete dias, de modo a garantir a polimerização total do isolante epoxídico.

2.3.3. Corte transversal

Para os testes de névoa salina, foram realizados cortes transversais amostras para expor o substrato e tornar possível a penetração do meio corrosivo. Esses cortes foram efetuados segundo a Norma ASTM D 1654 (13).

2.3.4. Exame microscópico

Após um período de teste de 480 horas, com inspeções visuais após 24h, 48h, 240h e 480h, um exame microscópico da superfície da amostra foi realizado. Para isso, utilizou-se um microscópio ótico com luz polarizada Leitz-Wetzlar, modelo MM-5, com aumento total de 100 vezes, entre oculares e objetivas. Esse exame visou determinar a porosidade do filme, evidenciada por produtos de corrosão na superfície e a penetração desses produtos sob o corte transversal.

2.4. Ensaios de imersão

2.4.1. Meios agressivos

Optou-se por realizar ensaios de imersão em dois meios agressivos, um fortemente ácido e outro fortemente alcalino, de modo a avaliar o desempenho do revestimento, recomendar um campo de aplicação possível e ainda comparar os diversos PVCs, determinando a composição de maior resistência química. Após um estudo de testes exigidos pela PETROBRÁS para revestimentos de alta proteção anticorrosiva, os meios agressivos es-

colhidos foram: solução aquosa de NaOH na concentração de 30g/l-Código ABNT de meio corrosivo L1.2 (1); solução aquosa de H₂SO₄ na concentração de 30% em volume - Código ABNT de meios corrosivos L 1.4.5 (1). A utilização de solução aquosa de NaOH na concentração de 30 g/l também é indicada pela Norma ASTM D 1647 (12).

2.4.2. Preparação das amostras pintadas

Como substrato foram utilizadas placas de aço carbono 1010, espessura 1mm, com amostras de dimensões 60mm X 50mm; essas amostras foram desengraxadas com tolueno e jateadas ao metal branco, conforme item 2.3.1. A espessura total das camadas do revestimento foi de 120µm ± 10µm, aplicada em três demãos, por meio de pistola de ar comprimido, e testada quanto a espessura e porosidade como indicado no item 2.3.2; a pré-cura e cura final seguiram as indicações anteriormente descritas em 2.2.5.

2.4.3. Preparação dos corpos de prova

A fim de eliminar os efeitos das bordas, utilizou-se apenas os centros das amostras, conforme recomendação ASTM D 1308 (10). O isolamento com resina epóxi não foi possível devido à baixa resistência química desse produto aos meios ensaiados; tubos cilíndricos de policloreto de vinila, de diâmetro de 1 polegada, foram colocados nos centros das amostras e fixados às superfícies pintadas por meio de cola de silicone. Após secagem da sola de silicone durante 24 horas, os meios agressivos foram colocados no interior do tubo, à temperaturas ambientes.

2.4.4. Avaliação do processo de corrosão

Os testes de imersão foram previstos para 480 horas, sendo utilizadas inspeções diárias. Após o término dos testes, foram realizados exames visuais e microscópicos nas superfícies dos filmes e dos substratos, utilizando o mesmo método proposto no item 2.3.4.

2.5. Ensaio de polarização

Os aparelhos utilizados nessas medidas foram um potenciostato Wenking modelo 7005-8. As medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, à temperatura de 25°C ± 1°C. As curvas foram todas anódicas e potenciométricas, sendo a velocidade de polarização utilizada de 20 mV/segundo.

2.5.1. Célula de polarização

A célula de polarização utilizada nos ensaios consistiu de um vidro Pyrex, de capacidade aproximada de 500 ml, com tampa hermética, possuindo um capilar de Luggin e dispositivos de entrada e saída de nitrogênio. Como referência, foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado, insta-

lado no capilar de Luggin; o contra-eletrodo foi um fio de platina.

2.5.2. Eletrólito

O eletrólito empregado em todos os ensaios de polarização foi uma solução de cloreto de sódio 0,5M, preparada com reagentes analíticos e água destilada. O pH das soluções preparadas foi de 5,6, medido por aparelho de marca Micronal, modelo b-272.

2.5.3. Preparo das amostras pintadas.

Para cada concentração de pigmentos em volume (PVC), três amostras de aço carbono 1010, de dimensões 60mm X 50mm e espessura de 1mm, foram desengraxadas e limpas em politriz com lixa 100. Uma espessura média seca de 60 μ m foi utilizada, já que não apresenta poros grosseiros por medidas realizadas no Holiday Detector (17). Apenas duas demãos de tinta foram aplicadas, utilizando uma maior diluição do que a dos casos anteriores, chegando a 25 segundos de viscosidade, medida no copo Ford nº 4 (4). As amostras foram secas, conforme descrito no item 2.2.5.

2.5.4. Preparo dos copos de prova

Das amostras preparadas conforme descrito no item anterior, placas de 10mm X 10mm foram cortadas nas regiões de espessura mais constante. Para cada concentração de pigmento (PVC), três corpos de prova foram então preparados. O contato elétrico em cada corpo de prova foi feito por um disco de prata (suspensão de prata metálica em acetona, contendo aditivos). Uma área de, aproximadamente 0,70 cm² foi determinada por avaliação de araldite, de modo a evitar o efeito das bordas e falhas de corte. Após a secagem do araldite durante 24 horas, os corpos de prova foram ensaiados.

2.5.5. Avaliação do processo corrosivo e da superfície do filme

Através das curvas de polarização anódica obtidas para cada concentração de pigmento em volume (PVC), pôde-se estimar o mecanismo de proteção do revestimento proposto. O exame dessas curvas também pôde fornecer a composição mais resistente. Um exame visual da superfície do filme foi realizado, de modo a observar-se os efeitos de polarização na aderência do mesmo ao substrato.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaio com matérias-primas

Através da microscopia eletrônica de varredura, micrografias do dióxido de titânio e do óxido de cromo verde foram obtidas. Por essas micrografias, pôde-se observar que as partículas dos dois pigmentos utilizados como matérias-primas são totalmente esféricas e encontram-se aglomeradas. As distribuições dos tamanhos dessas partículas foram então de-

terminadas, sendo representadas no gráfico da Figura 1. O diâmetro médio das partículas de dióxido de titânio obtido foi de $0,272\mu\text{m}$ e do óxido de cromo verde foi de $0,35\mu\text{m}$. Pôde-se então definir o TiO_2 como o pigmento de partículas finas e o Cr_2O_3 como o de partículas grosseiras.

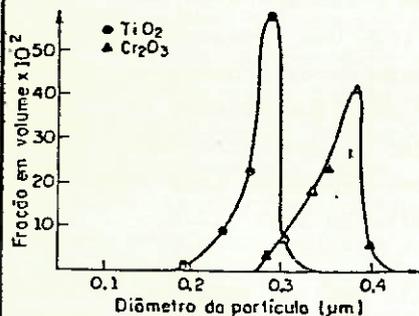


Figura 1. Distribuição granulométrica dos pigmentos de TiO_2 e Cr_2O_3 .

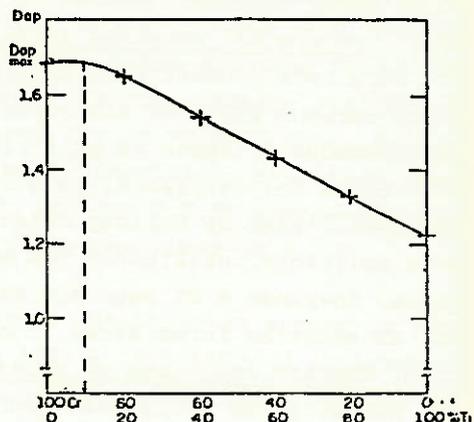


Figura 2. Densidade aparente das misturas TiO_2 - Cr_2O_3 em função da composição em peso da mistura.

3.2. Formulação

3.2.1. Determinação da máxima densidade aparente

As medidas das densidades aparentes das misturas binárias dos pigmentos, foram esquematizadas no gráfico da Figura 3, que mostra um ponto de máxima densidade aparente ocorrendo na composição em peso de 10% de TiO_2 e 90% de Cr_2O_3 , o que corresponde a 11,6% de TiO_2 e 88,4% de Cr_2O_3 em volume.

3.2.2. Método de Engler

As medidas de adsorção de óleo foram realizadas para as misturas de dióxido de titânio e de óxido de cromo verde, sendo os valores de CPVC obtidos, mostrados no gráfico da Figura 3. Vê-se que, para a composição de 10% de TiO_2 e 90% de Cr_2O_3 , tudo em volume, ocorre um CPVC de 60,17%.

3.2.3. Método de Bierwagen

Após avaliação dos resultados obtidos pelos métodos anteriores, apresentados nos itens 3.2.1 e 3.2.2 e sendo o método de Bierwagen (18) utilizado para uma combinação pré-estabelecida dos pigmentos (X_p), a composição adotada para os cálculos efetuados foi: $X_{\text{TiO}_2} = 0,116$ e $X_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,884$, resultando um CPVC de 57,223%.

3.2.4. Concentração crítica de pigmentos em volume (CPVC) experimental

Cinco tintas, com concentrações de pigmento em volume (CPVCs) próximos aos valores de CPVC encontrados pelos métodos descritos em 3.2.2. e 3.2.3, foram preparadas. Escolheram-se os valores de CPVC de 54%, 60%, 63% e 66%. Os resultados estão no gráfico da Figura 4.

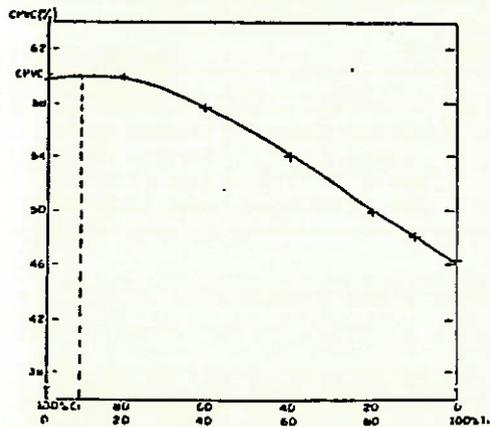


Figura 3. CPVC calculado em função da composição da mistura $TiO_2-Cr_2O_3$

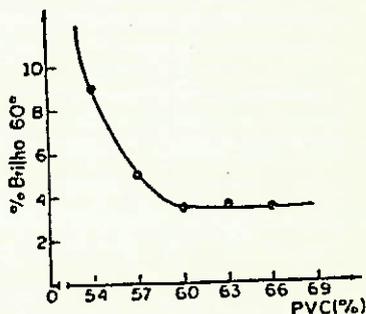


Figura 4. Medidas de brilho em função da concentração de pigmento em volume.

Verifica-se que o CPVC para o qual ocorre uma brusca variação de brilho é, aproximadamente, o CPVC experimentalmente, em torno de 59%.

3.3. Exames dos ensaios de névoa salina

3.3.1. Ensaio preliminares

Com as tintas preparadas para os ensaios de brilho, de concentrações de pigmento em volume (PVCs) 54%, 57%, 60%, 63% e 66%, foram realizados ensaios preliminares visando avaliar se o método seria aplicável para esses tipo de revestimento e qual o comportamento do mesmo para os diversos PVCs. Os ensaios foram realizados durante 480h. Observou-se que a resistência à névoa salina foi decrescendo com o aumento da concentração de pigmento em volume (PVC). mesmo para valores abaixo da concentração crítica de pigmento em volume (valor experimental da ordem de 59%), o filme mostrou-se poroso e de baixa resistência. Essas observações sugeriram então que novas tintas fossem testadas, com PVCs ainda a mais baixos. Foram escolhidas as concentrações de pigmento em volume de 50%, 45%, 40% e 35%.

3.3.2. Ensaio definitivos de névoa salina

Às novas amostras (PVCs de 50%, 45%, 40% e 35%), preparadas como as

anteriores, foram acrescentadas as de PVCs 57% e 54% que forneceram melhores resultados nos ensaios preliminares. Novos testes foram então efetuados, com avaliações periódicas, cujos resultados são indicados na Tabela IV, para os tempos de 24h, 48h, 240h e 480h.

TABELA IV - Exame visual periódico das amostras em névoa salina

PVC(%)	Observações			
	24h	48h	240h	480h
57	sem alteração	pontos de corr.	pontos corr.	pontos corr.
54	sem alteração	pontos de corr.	pontos corr.	pontos corr.
50	sem alteração	sem alteração	sem alteração	sem alteração
35	sem alteração	sem alteração	sem alteração	sem alteração

3.3.3. Avaliação do corte transversal

Quanto á penetração do meio corrosivo e dos produtos de corrosão no corte transversal, apenas as concentrações de pigmento em volume (PVCs) de 57% e 54% demonstraram profundidade de penetração. Observou-se experimentalmente uma maior penetração para a concentração de pigmento em volume (PVC) de 54%, atribuída a problemas de aplicação e dispersão desta composição, devido ao alto teor de sólidos da tinta. A composição com PVC 57% também apresentou problemas de aplicação e dispersão, mas a aplicação foi facilitada por maior dissolução da tinta. As amostras apresentadas foram submetidas à limpeza dos produtos de corrosão antes da avaliação de penetração.

3.3.4. Exame microscópico

A fim de verificar se apenas o exame visual seria suficiente para avaliar o processo corrosivo de amostras ensaiadas em névoa salina, foi realizado um exame microscópico destas após as 480 horas de ensaio. Por esse exame, apenas as composições de concentrações de pigmentos em volume de 45% e 40% foram recomendados para o uso como revestimento de equipamentos expostos a atmosfera marinhas.

3.4. Exame dos ensaios de imersão

Os ensaios de imersão em meios ácidos e alcalino foram avaliados apenas por exame visual, pois a tentativa de acompanhamento do processo corrosivo por medidas de potencial não foi possível.

3.4.1. Imersão em álcali

Observou-se que a resistência ao álcali do revestimento formulado é baixa, não podendo ser recomendado para uso em soluções fortemente alcalinas. O teste de imersão, porém, permitiu determinar que o PVC 40% apresentou o melhor desempenho, logo seguido pelo PVC 45%. Os valores de

PVC próximos à concentração crítica de pigmento em volume de 59%, apresentaram maior porosidade, sendo que para as concentrações de 57% e 54%, o ataque se verificou nas primeiras horas de contato entre o meio e o revestimento, detectado pelo amarelecimento da solução. Para o PVC 35%, observou-se uma queda de resistência à soda cáustica.

3.4.2. Imersão em ácido

Um exame visual diário dos corpos de prova com PVCs de 57%, 54%, 50%, 45%, 40% e 35%, submetidos à uma solução aquosa de H_2SO_4 a 30% em volume, mostrou que os PVCs abaixo de 54% apresentaram resultados satisfatórios; para os PVCs próximos à concentração crítica de pigmento em volume (59%), ou seja, 57% e 54%, o filme mostrou poros identificados por produtos de corrosão.

3.5. Exame dos ensaios de polarização

3.5.1. Curvas de polarização

Os ensaios de polarização foram realizadas de modo a observar-se sua eficiência na escolha da melhor composição e no estudo do mecanismo de proteção. Esses ensaios, efetuados em paralelo aos ensaios de névoa salina, foram divididos em dois grupos de concentrações de pigmento em volume:

Grupo 1 (PVCs) - 66%, 63%, 60%, 57%, 54%

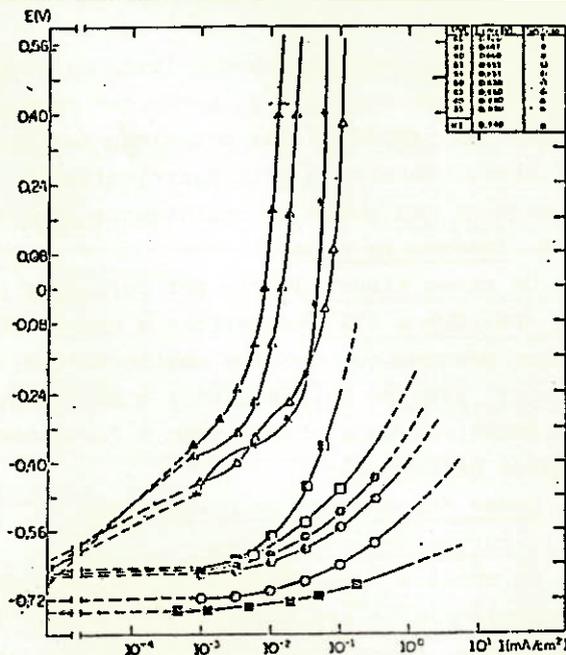
Grupo 2 (PVCs) - 50%, 45%, 40%, 35%

Em ambos os grupos, as condições de teste relativas ao eletrólito, preparação de amostras e aparelhagem, foram as mesmas, conforme descrito no item 2.5. As curvas potenciocinéticas obtidas para o grupo 1 e para o grupo 2 são apresentadas na Figura 5. Verifica-se que a composição que apresentou melhor proteção ao substrato foi a de PVC 40%.

3.5.2. Exame visual da superfície

Um exame visual das condições da superfície do filme após o ensaio de polarização mostrou que o descolamento e posterior quebra da película do filme ocorreram para os PVCs 66%, 63% e 60%, devido à maior porosidade destes filmes, permitindo que os íons presentes no eletrólito ataquem o substrato, provocando perda total de aderência. Para os PVCs 57% e 54%, a porosidade decresceu e, portanto, a migração de íons foi menor, apresentando apenas o deslocamento da superfície. Para os PVCs menores, nenhuma alteração visual da superfície foi verificada.

Figura 5. Curvas de polarização anódica para os diversos PVCs.



4. CONCLUSÕES

Do estudo apresentado, podem ser tiradas as seguintes conclusões:

- 1ª) O revestimento formulado, constituído de resina fenólica como veículo, dióxido de titânio e óxido de cromo verde como pigmentos, mostrou alta proteção anticorrosiva ao substrato de aço carbono 1010. As matérias-primas utilizadas resultaram em uma tinta de fácil preparação e aplicação, devido à concentração de seus componentes.
- 2ª) Os métodos de formulação propostos por Engler e por Bierwagen apresentaram resultados muito próximos. A composição das concentrações críticas de pigmento em volume obtidas pelo cálculo segundo Engler e segundo Bierwagen, respectivamente de 60% e 57%, apresentaram pequenos desvios em relação ao CPVC de 59%, determinado experimentalmente.
- 3ª) As composições de PVCs de 45% e 40% mostraram-se resistentes a ambientes marinhos, sendo o ensaio de névoa salina o de menor precisão dentre os realizados. A avaliação de penetração no corte transversal mostrou que o revestimento possui alta aderência ao substrato para PVC de 59%.
- 4ª) Nas condições experimentais usadas neste trabalho, os ensaios de imersão em álcali e em ácido forte podem ser utilizados para a escolha da melhor composição abaixo da concentração crítica de pigmento em volume e para uma avaliação prévia do campo de aplicação do revestimento formulado.
- 5ª) Os ensaios de polarização mostraram boa produtividade na determina-

ção-da composição otimizada, levando-se em conta os cuidados descritos na metodologia da preparação dos corpos de prova. Esses ensaios foram ainda os mais rápidos e parecem indicar que o mecanismo de proteção do revestimento foi o de barreira física e inibição de resistência.

6ª) comparando-se os ensaios realizados, conclui-se que a formulação ideal do revestimento fenólico com vistas à proteção anticorrosiva do aço carbono utilizado, com o TiO_2 e o Cr_2O_3 como pigmentos, foi a obtida com PVC de 40%.

REFERÊNCIAS

- (1) ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 6181, Classificação de meios corrosivos com vistas à seleção de sistemas de pinturas (1980).
- (2) ASTM- American Society for testing Materials, B 117, Salt spray (fog) testing (1973).
- (3) _____, D 153, Specific gravity of pigments (1954).
- (4) _____, D 263, Chrome oxide green-specification (1975).
- (5) _____, D 281, Oil adorption of pigments by spatula rubout (1931).
- (6) _____, D 476, Titanium dioxide pigments-specification (1973).
- (7) _____, D 523, Specular gloss (1980).
- (8) _____, D 1200, Viscosity of paints, varnishes and lacquers by Ford viscosity cup (1970).
- (9) _____, D 1210, Fineness of dispersion of pigmente vehicle systems (1964).
- (10) _____, D1308, Effect of house hold chemical on clear or pigmented organic finishes (1979).
- (11) _____, D 1475, Density of paint, varnish, lacquer and related products (1960).
- (12) _____, D 1647, Resistance to water and alkali of dried films of varnishes (1976).
- (13) _____, D 1654, Evaluation of painted or coated specimes subject to corrosive enviromments (1974).
- (14) _____, 2697, Volume nonvolatile matter in clear or pigmented coatings (1973).
- (15) _____, E 20, Analysis by microscopical method for particle-size distribution of particulate substances of subsieve sizes (1968).
- (16) _____, E 376, Measuring coating thickness by magnetic field or eddycurrent (electromagnetic) test methods (1969).
- (17) _____, G 62, Holiday detection in pipeline coatings (1979).
- (18) Bierwagen, G.P., CPVC calculations, Journal of Paint Technology, 44 (574): 46/55, 1972.
- (19) Engler, D., Determination of CPVC by calculation, Official Digest, Philadelphia Paint and Varnish prod. Club, 33 (442): 1437/52, 1981.
- (20) Gardner, H.A., Sward, G. C., paint test Manual, Physical and Chemical Examination, 1962.
- (21) Gupta, S., Electrochemical techniques to evaluate corrosion of coated metal, Journal of Coatings Technology, 539681): 42/8, 1981.
- (22) Souza Santos, P., Caulins brasileiros para borrachas e plásticos, Cerâmica, 12(243):47/8, 1966.
- (23) _____, Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras, Volume 2, Editora da Universidade de São Paulo, 1975.
- (24) SSPC-Steel Structures Painting Council, SP-5, Abrasive air blasting at white metal (1982).

EBRATS

37

**V ENCONTRO BRASILEIRO
DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES.**

ANAIS