

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

GIOVANI DO CARMO CASER

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE ABRASIVO DE
JATEAMENTO NO DESEMPENHO DE ESQUEMAS DE
PINTURA SOBRE AÇO CARBONO**

VITÓRIA
2008

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

C338i Caser, Giovani do Carmo, 1971-
Influência do tipo de abrasivo de jateamento no desempenho de esquemas
de pintura sobre aço carbono / Giovani do Carmo Caser. – 2008.
131 f. : il.

Orientador: Marcelo Camargo Severo de Macedo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro
Tecnológico.

1. Pintura industrial. 2. Escória. 3. Aço. I. Macedo, Marcelo Camargo Severo
de. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 621

GIOVANI DO CARMO CASER

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE ABRASIVO DE
JATEAMENTO NO DESEMPENHO DE ESQUEMAS DE
PINTURA SOBRE AÇO CARBONO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre Em Engenharia Mecânica.

Orientador: Marcelo Camargo Severo de Macedo.

VITÓRIA

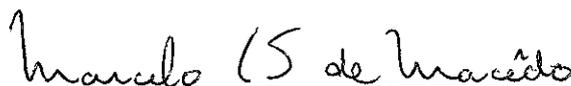
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

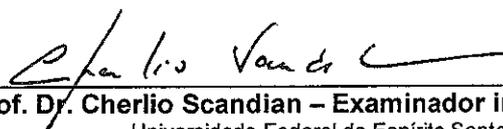
**"INFLUÊNCIA DO TIPO DE ABRASIVO DE JATEAMENTO NO DESEMPENHO
DE REVESTIMENTOS APLICADOS SOBRE AÇO CARBONO"**

Giovani do Carmo Caser

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo – Orientador
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES



Prof. Dr. Cherlio Scandian – Examinador interno
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES



Prof. Dr. Pedro de Lima Neto - Examinador externo
Universidade Federal do Ceará - UFC

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 22 agosto de 2008

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Aos colegas e amigos do mestrado em Engenharia Mecânica, em especial as funcionárias Maria J. S. Santos e Celina dos Santos.

Aos professores Drs. Marcelo C. S. de Macêdo, Chérlio Scandian, Flávio José da Silva e Temístocles de Souza, pela dedicação, compromisso e conhecimento transmitido na orientação dessa dissertação, e também pela paciência, amizade e companheirismo durante a elaboração do trabalho.

Ao Professor Dr. Fernando Avancini, pela possibilidade de uso das câmaras de névoa salina e de imersão do Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção (LEMAC), e ao técnico Roger Talvi Caiado, pelo auxílio durante execução dos ensaios acelerados.

Ao Engenheiro Mecânico Yukio Nishida e a Técnica Suely Bazoni da ArcelorMittal Tubarão, pelo auxílio nas atividades envolvendo microscopia eletrônica de varredura.

A ArcelorMittal Tubarão pelo incentivo à pesquisa e desenvolvimento de novas técnicas.

E a todos que, direta ou indiretamente, participaram da realização deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 – INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 1.1 – Objetivo..... | 17 |
| 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 18 |
| 2.1 – Pintura como Proteção Anticorrosiva..... | 20 |
| 2.1.1– A Preparação de Superfície..... | 22 |
| 2.1.1.1– O Substrato..... | 23 |
| 2.1.1.2 – Abrasivos em Jateamento..... | 27 |
| 2.1.1.3 – Topografia e Perfil de Ancoragem..... | 32 |
| 2.1.1.4 – Contaminantes no Substrato..... | 34 |
| 2.1.2 – A Película de Tinta..... | 36 |
| 2.1.2.1 – Componentes de uma Tinta | 36 |
| 2.1.2.1.1 – Veículos..... | 37 |
| 2.1.2.1.2 – Pigmentos..... | 42 |
| 2.1.2.1.3 – Aditivos..... | 43 |
| 2.1.2.2 – Formulação de Tintas..... | 44 |
| 2.1.2.3 – Mecanismos de Formação da Película..... | 48 |
| 2.1.3 – A Aplicação de uma Película de Tinta..... | 50 |
| 2.1.3.1– Métodos de Aplicação..... | 50 |
| 2.1.4 – Avaliação das Características de uma Película..... | 54 |
| 2.1.5 – Testes de Desempenho de uma Película..... | 55 |
| 2.1.6 – Defeitos e Falhas em Películas..... | 58 |
| 2.2 – Ambientes Corrosivos | 63 |
| 2.2.1 – Corrosão de Superfícies Expostas à Atmosfera..... | 64 |
| 2.2.2 – Corrosão de Superfícies Imersas em Líquidos..... | 65 |
| 2.2.3 – Corrosão de Superfícies Enterradas..... | 66 |
| 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 68 |
| 3.1 – Seleção das Amostras..... | 68 |
| 3.2 – Preparação dos Corpos de Prova..... | 68 |
| 3.3 – Seleção dos Esquemas de Pintura..... | 71 |

| | |
|---|----|
| 3.3 – Seleção e Caracterização das Escórias..... | 71 |
| 3.3.1 – Caracterização das Escórias..... | 71 |
| 3.3.1.1 – Determinação da Distribuição Granulométrica..... | 71 |
| 3.3.1.2 – Análise Micrográfica..... | 71 |
| 3.3.1.3 – Determinação da Dureza das Partículas..... | 71 |
| 3.3.1.4 – Determinação da Composição Química das Escórias..... | 72 |
| 3.3.1.5 – Determinação da Massa Específica Aparente e Real..... | 72 |
| 3.3.1.6 – Determinação do Teor de Cloretos..... | 73 |
| 3.3.1.6.1 – Cloretos em Extratos Aquosos à Frio..... | 74 |
| 3.3.1.6.2 – Cloretos em Extratos Aquosos à Quente..... | 74 |
| 3.3.1.7 – Determinação da Condutividade Elétrica..... | 74 |
| 3.3.1.8 – Determinação do pH..... | 75 |
| 3.4 – Caracterização das Superfícies Jateadas..... | 75 |
| 3.4.1 – Determinação da Composição Química das Escórias..... | 75 |
| 3.4.2 – Determinação de Parâmetros Topográficos..... | 75 |
| 3.4.3 – Determinação dos Teores de Cloretos e Nitratos | 76 |
| 3.5 – Seleção dos Ensaio Acelerados..... | 77 |
| 3.5.1 – Ensaio de Imersão em Água Destilada..... | 78 |
| 3.5.2 – Ensaio de Névoa Salina..... | 78 |
| 3.5.3 – Ensaio de Descolamento Catódico..... | 79 |
| 3.6 – Avaliação do Desempenho das Películas..... | 80 |
| 3.6.1 – Avaliação do Grau de Empolamento..... | 80 |
| 3.6.2 – Avaliação do Grau de Corrosão..... | 81 |
| 3.6.3 – Avaliação do Grau de Aderência ao Substrato..... | 81 |
| 3.6.4 – Determinação do Avanço de Corrosão..... | 82 |
| 4 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... | 84 |
| 4.1 – Caracterização das Escórias | 84 |
| 4.1.1– Distribuição Granulométrica..... | 84 |
| 4.1.2 – Dureza das Escórias..... | 87 |
| 4.1.3 – Composição Química das Escórias..... | 89 |
| 4.1.4 – Massa Específica Aparente e Real..... | 91 |

| | |
|---|-----|
| 4.1.5 – Teor de Cloretos em Extratos Aquosos | 92 |
| 4.1.6 – Condutividade e pH..... | 93 |
| 4.3 – Caracterização das Superfícies..... | 95 |
| 4.3.1 – Composição Química dos Corpos de Prova..... | 95 |
| 4.3.2 – Aspecto Visual das Superfícies..... | 95 |
| 4.3.3 – Teor de Cloretos e Nitratos..... | 96 |
| 4.3.4 – Análise Química das Superfícies..... | 97 |
| 4.3.5 – Caracterização da Topografia Superficial..... | 100 |
| 4.3.5.1 – Parâmetros Topográficos..... | 100 |
| 4.4 – Aderência das Películas ao Substrato..... | 104 |
| 4.5 – Desempenhos das Películas nos Ensaios Acelerados..... | 107 |
| 4.5.1 – Imersão em Água Destilada..... | 107 |
| 4.5.1.1 – Desempenho das Películas Epóxi..... | 107 |
| 4.5.1.2 – Desempenho das Películas Alquídicas..... | 110 |
| 4.5.2 – Exposição à Névoa Salina..... | 113 |
| 4.5.2.1 – Desempenho das Películas Alquídicas..... | 113 |
| 4.5.2.2 – Desempenho das Películas Epóxi..... | 116 |
| 4.5.3 – Descolamento Catódico..... | 118 |
| 5 – CONCLUSÕES..... | 122 |
| 6 – SUGESTÕES..... | 124 |
| 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 125 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------|---|-----|
| Tabela 1 | Graus de limpeza de um substrato, de acordo com normas vigentes [10]..... | 27 |
| Tabela 2 | Composição química da escória de cobre [20]..... | 30 |
| Tabela 3 | Composição química da escória de aciaria [4]..... | 31 |
| Tabela 4 | Composição química de escória de aciaria, estudo de Ataman [2].. | 31 |
| Tabela 5 | Teor de cloretos na superfície [1]..... | 35 |
| Tabela 6 | Permeação de umidade pela película de tinta Nunes [6]..... | 36 |
| Tabela 7 | Características esperadas de um revestimento, de acordo com o tipo de serviço [1]..... | 63 |
| Tabela 8 | Classificação de atmosferas quanto a sua corrosão, adaptada de ISO 12944-2 [44]..... | 64 |
| Tabela 9 | Temperaturas características de trabalho de alguns produtos [1]..... | 66 |
| Tabela 10 | Relação entre características do solo e sua corrosividade [29]..... | 67 |
| Tabela 11 | Características dos produtos aplicados..... | 69 |
| Tabela 12 | Distribuição granulométrica das escórias de cobre e aciaria..... | 84 |
| Tabela 13 | Relação entre dureza Vickers e Mohs [15]..... | 88 |
| Tabela 14 | Composição química da escória de aciaria..... | 90 |
| Tabela 15 | Composição química da escória de cobre..... | 91 |
| Tabela 16 | Teores de cloreto medidos a partir de extrato aquoso a frio..... | 93 |
| Tabela 17 | Teores de cloreto medidos a partir de extrato aquoso a quente..... | 93 |
| Tabela 18 | Medidas de pH e condutividade a partir de extrato aquoso a frio das escórias..... | 94 |
| Tabela 19 | Composição química dos corpos de prova em aço carbono, medidas através de espectrometria óptica (média de três medidas).. | 95 |
| Tabela 20 | Teores de cloretos medidos nas superfícies jateadas, sem correção [3]..... | 97 |
| Tabela 21 | Composição química das superfícies preparada com escória de cobre..... | 98 |
| Tabela 22 | Composição química das superfícies preparadas com escória de aciaria..... | 99 |
| Tabela 23 | Grau de aderência das películas epóxi..... | 104 |
| Tabela 24 | Grau de aderência das películas alquídicas | 107 |
| Tabela 25 | Graus de empolamento e corrosão das películas epóxi..... | 109 |
| Tabela 26 | Graus de empolamento e corrosão das películas alquídicas..... | 112 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Tabela 27 | Graus de empolamento e corrosão das películas alquídicas..... | 115 |
| Tabela 28 | Graus de empolamento e corrosão das películas epóxi..... | 117 |

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | Esquemático do ciclo metal-óxido [8]..... | 19 |
| Figura 2 | Remoção de óxidos presentes na superfície do aço e geração de topografia rugosa [6]..... | 22 |
| Figura 3 | Ilustração de superfície de aço nos graus de intemperismo A (à esquerda) e C..... | 23 |
| Figura 4 | Lixa empregada em preparação manual e ilustração de grau de preparação CSt2 obtido (adaptado de catálogo International Tintas)..... | 24 |
| Figura 5 | Ferramenta para preparação mecânica e ilustração do grau de preparação CSt3 obtido..... | 25 |
| Figura 6 | Operação de jateamento abrasivo com bicos venturi (5)..... | 25 |
| Figura 7 | Ilustrativa do grau de preparação ao metal quase branco CSa2 ½ (à esquerda) e branco CSa3 (adaptado de catálogo International Tintas)..... | 26 |
| Figura 8 | Possíveis formas de partículas abrasivas (adaptado de site da Internet do Departamento de Engenharia civil e geológica, Universidade de Saskatchewan, Canada)..... | 28 |
| Figura 9 | Esquemático da geração de topografias diferenciadas devido ao uso de partículas angulares (à esquerda) e esféricas [12]..... | 28 |
| Figura 10 | Relógio apalpador analógico para medição de altura pico-vale e padrão comparativo de rugosidade (à direita)..... | 33 |
| Figura 11 | Máxima altura pico-vale em uma superfície (Ry)..... | 33 |
| Figura 12 | Média de alturas pico-vale de uma superfície (Rz)..... | 33 |
| Figura 13 | Rugosidade Ra de uma superfície (média aritmética)..... | 34 |
| Figura 14 | Rugosidade Rq de uma superfície (média quadrática)..... | 34 |
| Figura 15 | Componentes de uma tinta [6] e [10]..... | 37 |
| Figura 16 | Combinação de uma glicerina e um ácido graxo (AG), produzindo um óleo [1]..... | 38 |
| Figura 17 | Reação de formação de um poliéster, com adição de óleo (alquídica de secagem ao ar).[1]..... | 39 |
| Figura 18 | Esquemático de tinta de silicone..... | 39 |
| Figura 19 | Esquemático de uma tinta epóxi..... | 40 |
| Figura 20 | Permeação de vapores ou íons por uma película com aditivos lamelares..... | 43 |
| Figura 21 | Influência do PVC de um produto nas características da película seca, Nunes [23]..... | 45 |
| Figura 22 | Características de falha de coesão e adesão de uma película [1].... | 46 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 23 | Ilustração de ligação covalente de primeira ordem com o substrato [1]..... | 46 |
| Figura 24 | Ilustração de ligação covalente de primeira ordem com o substrato, para epóxis [1]..... | 46 |
| Figura 25 | Ilustração de ligação covalente de segunda ordem, polar, de película ao substrato [1]..... | 47 |
| Figura 26 | Dupla ligação de óleo oxidada, formando uma ligação em rede, adaptado de Gentil [29]..... | 49 |
| Figura 27 | Mecanismo de coalescência de uma película [1]..... | 50 |
| Figura 28 | Trincha e rolo empregados em pintura manual..... | 51 |
| Figura 29 | Pistola a ar comum..... | 52 |
| Figura 30 | Movimento não paralelo a superfície gerando falhas de deposição..... | 52 |
| Figura 31 | Pistola sem ar (airless)..... | 53 |
| Figura 32 | Polarização catódica de um substrato revestido..... | 57 |
| Figura 33 | Formação de bolhas de hidrogênio sob uma película (eletroendosse [1])..... | 58 |
| Figura 34 | Permeação e formação de empolamento..... | 59 |
| Figura 35 | Empolamento de uma película..... | 59 |
| Figura 36 | Falha na aderência com o substrato..... | 60 |
| Figura 37 | Crateras em uma película..... | 61 |
| Figura 38 | Aspecto superficial rugoso (defeito tipo “casca de laranja”)..... | 61 |
| Figura 39 | Escorrimento de uma película..... | 62 |
| Figura 40 | Delaminação de uma película por corrosão, adaptado de Brewer [37]..... | 62 |
| Figura 41 | Operação de jateamento das amostras..... | 69 |
| Figura 42 | Aplicação de tinta..... | 70 |
| Figura 43 | Medição do teor de cloretos e nitratos na superfície jateada..... | 77 |
| Figura 44 | Célula para polarização catódica de CP’s pintados [35]..... | 80 |
| Figura 45 | Ilustração de graus 2, 6 e 8 de empolamento de películas [56]..... | 81 |
| Figura 46 | Ilustração dos graus 9, 4 e 1 de corrosão de substrato pintado [57]..... | 81 |
| Figura 47 | Ilustração de graus 4B, 3B e 1B para avaliação de aderência de película ao substrato [58]..... | 82 |
| Figura 48 | Avanço de corrosão a partir de riscos artificiais..... | 83 |
| Figura 49 | Distribuição de granulometria das escórias de aciaria e cobre..... | 85 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Figura 50 | Fotos de partículas de escória de cobre sem aumento e em microscópio eletrônico de varredura (MEV), com aumentos de 25X e 180X..... | 86 |
| Figura 51 | Fotos de partículas de escória de aciaria sem aumento e em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com aumento de 25X... | 87 |
| Figura 52 | Dureza vickers com reduzida força, em partículas de escórias de aciaria e cobre..... | 88 |
| Figura 53 | Fotos das indentações em partículas de escórias de cobre e aciaria..... | 89 |
| Figura 54 | Espectros de composição superficial do abrasivo escória de aciaria obtidos por EDS..... | 90 |
| Figura 55 | Espectros de composição superficial da escória de cobre obtidos por EDS | 90 |
| Figura 56 | Massa específica aparente das escórias de cobre e aciaria..... | 91 |
| Figura 57 | Massa específica das escórias de aciaria e cobre..... | 92 |
| Figura 58 | Aspecto das superfícies jateadas com escórias de cobre (à esquerda) e de aciaria..... | 96 |
| Figura 59 | Foto da superfície jateada com escória de cobre obtidas em MEV, com aumentos de 800x e 1500x e espectros EDS de composição química da superfície..... | 99 |
| Figura 60 | Foto da superfície jateada com escória de aciaria obtidas em MEV, com aumentos de 800x e 1500x e espectros EDS de composição química da superfície..... | 100 |
| Figura 61 | Parâmetros topográficos (Ra, Ry, Rz e Rq) obtidos com rugosímetro..... | 101 |
| Figura 62 | Vistas planificadas, nivelada e após filtragem 1-99%, do substrato jateado com escória de aciaria..... | 102 |
| Figura 63 | Vista 3D da superfície jateada com escória de aciaria..... | 102 |
| Figura 64 | Vistas planificadas, nivelada e após filtragem 1-99%, do substrato jateado com escória de aciaria..... | 103 |
| Figura 65 | Vista 3D da superfície jateada com escória de cobre..... | 103 |
| Figura 66 | Espessuras de películas epóxi sobre substrato, por face, preparado com escória de aciaria..... | 104 |
| Figura 67 | Espessuras de películas epóxi sobre substrato, por face, preparado com escória de cobre..... | 105 |
| Figura 68 | Aspecto visual dos ensaios de aderência nas películas epóxi..... | 105 |
| Figura 69 | Espessuras de películas alquídicas sobre substrato, por face, preparado com escória de aciaria..... | 106 |
| Figura 70 | Espessuras de películas alquídicas sobre substrato, por face, preparado com escória de cobre..... | 106 |
| Figura 71 | Aspecto visual dos resultados dos ensaios de aderência..... | 107 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Figura 72 | Espessuras de películas epóxi sobre substrato, por face, preparado com escória de cobre..... | 108 |
| Figura 73 | Espessuras de películas epóxi, por face, sobre substrato preparado com escória de cobre..... | 109 |
| Figura 74 | Aspecto visual das películas epóxi após imersão em água destilada..... | 110 |
| Figura 75 | Espessuras de películas alquídicas, por face, sobre substrato preparado com escória de aciaria..... | 111 |
| Figura 76 | Espessuras de películas alquídicas, por face, sobre substrato preparado com escória de cobre..... | 112 |
| Figura 77 | Aspecto visual dos corpos de prova com películas alquídicas sobre substrato jateado com escória de aciaria (à esquerda) e cobre..... | 112 |
| Figura 78 | Espessuras de películas alquídicas, por face, sobre substrato preparados com escória de aciaria..... | 114 |
| Figura 79 | Espessuras de películas alquídicas, por face, sobre substrato preparados com escória de cobre..... | 114 |
| Figura 80 | Aspecto visual dos corpos de prova com películas alquídicas sobre substrato jateado com escória de aciaria (à esquerda) e cobre..... | 115 |
| Figura 81 | Espessuras de películas epóxi, por face, sobre substrato preparado com escória de cobre..... | 116 |
| Figura 82 | Espessuras de películas epóxi, por face, sobre substrato preparado com escória de aciaria..... | 117 |
| Figura 83 | Aspecto visual dos corpos de prova com películas epóxi sobre substrato jateado com escória de aciaria (à esquerda) e cobre..... | 117 |
| Figura 84 | Aspecto visual dos ensaios de aderência nas películas epóxi sobre substrato jateado com escória de cobre (à esquerda) e aciaria..... | 118 |
| Figura 85 | Célula para ensaio de descolamento catódico..... | 119 |
| Figura 86 | Aspecto visual dos CP's 20B, à esquerda e 11B cobre..... | 120 |
| Figura 87 | Aspecto visual dos CP's 21B à esquerda e 1C aciaria..... | 121 |

RESUMO

Este trabalho objetiva avaliar a influência do uso de escória de aciaria como abrasivo de jateamento, esta, subproduto do processo siderúrgico, nos desempenhos de esquemas de pintura. Corpos de prova em aço carbono foram preparados com este abrasivo, sendo revestidos com produtos epóxi e alquídica. Para comparação, amostras foram jateadas com escória de cobre, esta já de uso geral na indústria.

Além das próprias características dos abrasivos, como morfologia, dureza, massa específica, etc., foram também estudados os efeitos dos abrasivos nas superfícies jateadas, como: topografia da superfície, as composições químicas superficiais, condições gerais e de aderência dos revestimentos aos substratos. Corpos de prova pintados foram submetidos a ensaios acelerados de corrosão em câmaras de névoa salina, de imersão em água destilada e de descolamento catódico, para avaliação da influência da preparação do substrato com os diferentes abrasivos.

Partículas de escória de aciaria jateadas contra amostras de aço carbono, removeram camada formada por óxidos duros e lisos oriundos da laminação a quente de chapas (carepa), gerando topografia com parâmetros de superfície (R_a , R_z , R_t e R_q) compatíveis com os obtidos com outros tipos de abrasivos. Características como dureza, massa específica, forma e distribuição granulométrica das partículas certamente influenciaram positivamente nos resultados. A escória de aciaria analisada apresentou teores elevados de íons solúveis, principalmente cálcio, que foram transferidos para as superfícies jateadas. O desempenho de películas de tinta alquídica sobre estes substratos foi nitidamente inferior às amostras preparadas com escória de cobre, frente aos ensaios de aderência, névoa salina e imersão em água destilada. O mesmo não se repetiu nas películas epóxi, que apresentaram desempenho similar entre abrasivos, o que indica possibilidade de uso com estes produtos.

Descritores: Pintura Industrial. Escória. Aço

ABSTRACT

The object of this study is to analyze the use of steel converter slag, a steel plant by-product, as an abrasive for blasting and its influence in paint systems performance. Steel coupons were blasted with such abrasive particles and coated with epoxy and alkyd products. For comparison, other samples were blasted using copper slag, a well-known abrasive used by the industry.

Besides the abrasive particles own characteristics like morphology, hardness, specific mass, etc., it was analyzed the abrasive effect on the blasted surfaces like topography, surface chemical composition, general appearance and adherence of coatings. Coated coupons were also exposed to accelerated tests in salt spray cabinet, immersion in distilled water and in cathodic disbondment cell, to understand the surface preparation behaviour with such different abrasives.

Converter slag blasted against steel samples were able removing a layer of hard and smooth oxide layer, formed in the plate hot mill (mill scale), creating a topography with surface parameters (R_a , R_z , R_t e R_q), similar to the ones normally obtained by use of others abrasives. Characteristics like particle hardness, specific mass, morphology and grain size distribution certainly influenced the results. Converter slag analyzed showed high contents of soluble ions, mainly calcium, which were transferred to the blasted surfaces. The performance of alkyd and epoxy coatings applied over such substrates and tested for adherence, corrosion and blistering formation in salt spray and immersion in distilled water, was clearly inferior to the ones blasted with black copper slag. This trend was not seen in the epoxy coated samples, which showed similar performance between abrasives, indicating a real possibility for use with such coatings.

Keywords: Industrial Painting. Slag. Steel.

1 INTRODUÇÃO

Registros do uso da pintura, como forma de expressão humana, datam de tempos remotos (15000 BC), com o uso de gelatinas e cera de abelhas, entre outros, como veículos, hematita e lampblack (fuligem), como pigmentos naturais, como citado por Munger [1]. A aplicação de revestimentos em estruturas, como piches e bálsamos em cascos de barcos e canoas, possui relatos que datam de 1500 BC, desde então seguindo um desenvolvimento crescente até o surgimento no mercado, em 1867 AD, da primeira tinta pronta para uso (Munger [1]).

Já no início do século XX, principalmente após a primeira guerra mundial, o mercado de tintas desenvolveu-se rapidamente, destacando-se o desenvolvimento das resinas alquídicas em 1920-25, o desenvolvimento dos silicatos inorgânicos de zinco pelos australianos em 1939, a especificação do jateamento abrasivo para pintura naval em 1942-45, o aparecimento da resina epóxi poliamida em 1952-55 e dos produtos base água (de reduzido teor de solventes derivados do petróleo), em 1985-90 (Munger [1]).

O surgimento de produtos de maior desempenho, a base de resinas epóxi, substituindo em parte os produtos a base de óleo secativo e alquídicas, leva consigo maiores exigências na preparação de superfície. Novos produtos, de maior resistência mecânica e impermeabilidade passam a exigir uma ancoragem mais sólida com o substrato. O lixamento manual ou a exposição ao intemperismo em conjunto com tratamento mecânico, ambos compatíveis com tintas mais flexíveis, não podem competir com o rendimento e as características oferecidas pelo jateamento abrasivo mesclado a novos produtos (Munger [1]).

Em um processo de jateamento, partículas sólidas são lançadas à alta velocidade contra uma superfície, promovendo o desgaste e remoção de camada superficial desta, geralmente de baixa tenacidade (óxidos e revestimentos). Ao contrário de processos anteriores de lixamento, o emprego de uma distribuição granulométrica adequada no abrasivo permite a obtenção de um substrato isento de oxidação visível e rugoso, excelente para a aderência de revestimentos anticorrosivos.

Diversos tipos de abrasivos são empregados no jateamento, podendo-se citar os metálicos como a granalha de aço, ferro maleável, ferro fundido, alumínio, latão e cobre, os sintéticos como a alumina, o carboneto de silício, as escórias metalúrgicas e siderúrgicas (Ataman [2]) e as areias, de base silício. Outros materiais como a casca de arroz, a casca de noz e até o gelo seco (CO_2) tem uso conhecido para casos específicos.

A topografia do substrato, sua rugosidade e grau de contaminantes tornam-se determinantes para o desempenho de películas anticorrosivas. Íons cloretos, sulfatos, etc. podem permanecer na superfície preparada, afetando negativamente películas anticorrosivas de alto desempenho. Com o estreito contato entre abrasivo e substrato, cuidados são adotados na determinação e controle de contaminantes tanto no abrasivo como na superfície (De la Fuente et alii [3]).

1.1 Objetivo

O objetivo deste estudo é avaliar o uso da escória de aciaria como abrasivo em jateamento para pintura, comparando-o com a escória de cobre, atualmente em uso. Estudos anteriores sobre o uso de escória como abrasivo de jateamento são conhecidos (Ataman [2]), inclusive especificamente da escória de aciaria (Fragata [4], Caser [5]). Entretanto teores elevados de cálcio na superfície jateada e medidas elevadas de pH em extrato aquoso foram relatados (Fragata [4]), com potencial de reduzir o desempenho de películas aplicadas. Foram então planejados e executados novos ensaios para determinação da distribuição granulométrica, do pH, do teor de cloretos, da morfologia e dureza do abrasivo. Ensaios na superfície jateada para determinação da topografia das superfícies e de seus teores de cloretos foram também executados. Corpos de prova jateados com ambas as escórias foram revestidos com produtos alquídica e epóxi e submetidos a ensaios de névoa salina, imersão em água destilada, descolamento catódico e avaliados através de inspeção visual, medição de aderência, avanço de corrosão a partir de danos artificiais, avaliação de corrosão e empolamento das películas. Espera-se assim determinar claramente a influência desta escória no desempenho de esquemas de pintura aplicados sobre aço carbono.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A corrosão é um fenômeno natural para a maioria dos elementos e compostos existentes no nosso meio ambiente. Sua definição varia de acordo com os autores, podendo ser mais ligada a metais como “a destruição de um metal ou liga metálica por mudança química, eletroquímica ou dissolução física” de Nunes [6] ou mais abrangente como segundo a NACE, “a destruição de uma substância (geralmente um metal) ou de suas propriedades devido à reação deste com o seu meio ambiente”. Em termos gerais é aceitável a afirmação de que a corrosão de um elemento significa a alteração de certas características desejáveis deste, geralmente obtidas por intervenção e dispêndio de energia pelo homem, provocando a redução de sua efetividade ou mesmo sua substituição.

Apesar de registros históricos sobre a obtenção de metais quase puros na natureza como o ouro (Encyclopaedia Britannica [7]), a quase totalidade dos materiais empregados pelo homem moderno são obtidos através do dispêndio de energia, e no caso dos metais, através do emprego de métodos de redução de minérios.

Em um processo de redução, um elemento absorve um número determinado de elétrons provenientes de suas vizinhanças. Em contrapartida, em um processo de oxidação, ocorre o fenômeno inverso, com o elemento cedendo elétrons para o meio. Claramente os processos acima são complementares, dando origem ao termo reações de oxidação-redução, que são base do estudo de corrosão eletroquímica, como mostrado por West [38] e Wolyneec [39].

Após exposição deste elemento reduzido ao ambiente, incia-se um processo de retorno ao seu estado original ou sua oxidação, como ilustrado na figura 1, de Fontana [8], podendo este processo ser denominado de metalurgia reversa. Isto se torna claro na degradação de partes de automóveis, na necessidade de reparos de estruturas em aço, na substituição de telhados metálicos, tubulações e etc. (Fontana [8]).

Em 1937, em uma exposição da Sociedade Shell em Bruxelas, o seguinte texto foi afixado alertando para o lado quantitativo da destruição por corrosão. “Enquanto

você lê isto, 760kg de ferro começaram e acabaram de se corroer”. Posteriormente Pourbaix [9] estimou a quantidade destruída de aço anual, entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{3}$ da produção total mundial.

Pourbaix [9] mostra estimativas de 1949, de Uhlig, de um custo anual de corrosão nos EUA de 4,5 bilhões de dólares, ascendendo a 10 bilhões de dólares em 1966 e finalmente a 70 bilhões de dólares em 1980 (representando 4,2% do produto nacional bruto norte americano). Uma atualização de 2002, sobre os custos diretos com corrosão, executada pela FHWA, (Federal Highway Administration), resultou na estimativa de 276 bilhões de dólares, aproximadamente 3.1% do produto nacional bruto.

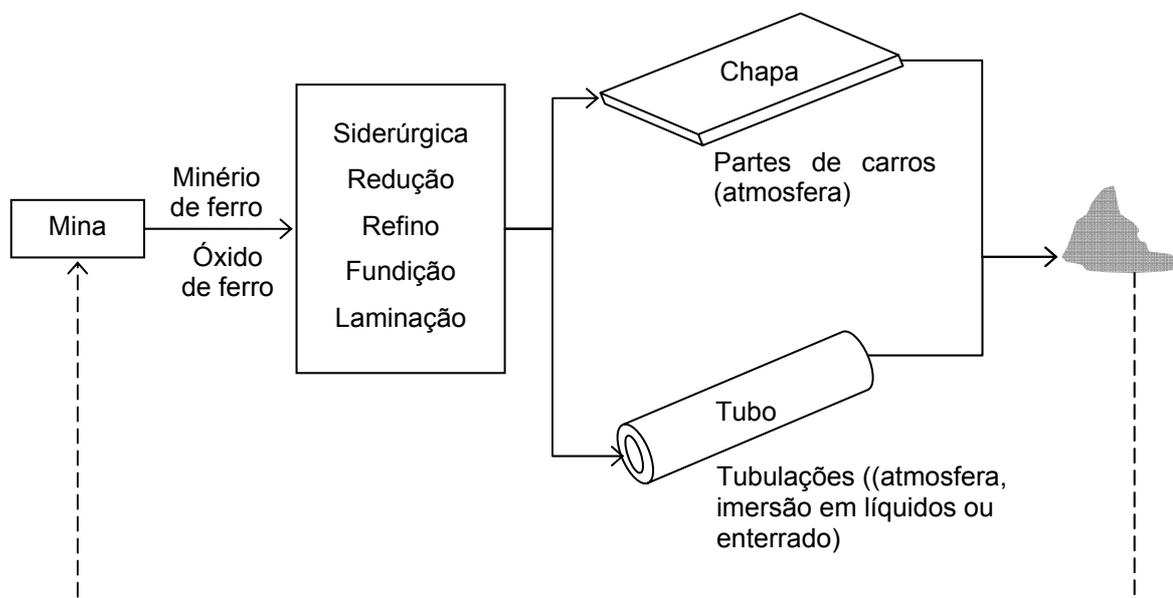


Figura 1 – Esquemático do ciclo metal-óxido [8]

Sendo o fenômeno de corrosão termodinâmico, apenas seus estágios inicial e final de transformação podem ser definidos, sendo de responsabilidade do especialista de corrosão, ou corrosionista, estender a vida útil destes bens, através de revestimentos orgânicos, metálicos ou inibidores que reduzam a velocidade de transformação. Segundo Fontana [8], este profissional deveria ser simultaneamente um químico, eletroquímico, metalúrgico, especialista de materiais, engenheiro eletricitista, engenheiro mecânico, biólogo, entre outros, devido ao número de variáveis presentes em um processo corrosivo. Além do tipo de ambiente, que varia

enormemente em composição, pH, temperatura e pressão, ocorrem variações no metal, que pode se apresentar encruado, tensionado ou com precipitação de fases distintas, ou sua geometria, que pode concentrar tensão ou gerar frestas (células oclusas) e etc. Entende-se que as combinações possíveis são inúmeras, o que torna a corrosão um fenômeno sistêmico.

A pintura anticorrosiva é um dos métodos de combate à corrosão do aço mais antigo, com ampla aceitação e uso no mercado. Munger [1] apresenta estimativa de consumo de tintas e similares, para o ano de 1995, em 87×10^6 galões, representando 1,98 bilhões de dolares americanos.

A película protetora em pintura deve apresentar características específicas de aderência ao substrato, coesão, resistência mecânica, baixa permeabilidade, brilho, cor, etc., exigências estas que demandam esforços na formulação e aplicação destes produtos. Além do produto em si, a preparação do substrato para pintura é de grande importância no alcance das características acima citadas, sendo a base, fundação, de um revestimento. A seguir trataremos sobre pintura, sua aplicação e exigências em uma película aplicada.

2.1 Pintura como Proteção Anticorrosiva

Deixando-se de lado a pintura como arte de criar formas sobre superfícies, pode-se afirmar que a pintura desenvolveu-se como meio de proteção de um substrato contra os efeitos do ambiente, através da formação de uma película semipermeável, aderida e contínua sobre a superfície. Nunes [6] define pintura como: “Toda composição aplicada em forma líquida ou pastosa, a fim de aderir e formar uma película, cobrindo a superfície metálica ou não, endurecendo posteriormente, de maneira a formar um revestimento sólido”. Apesar de o primeiro enfoque envolver “proteção”, a pintura atual tem várias outras aplicações como:

- a) identificar ou camuflar equipamentos;
- b) promover uma apresentação atraente de produtos;
- c) facilitar operações de limpeza de superfícies;
- d) promover ação anti-bacteriana;

- e) aumentar a resistência à abrasão;
- f) reduzir incrustações e aderência de vida marinha;
- g) impermeabilizar superfícies;
- h) otimizar carga térmica em equipamentos, ambientes, e etc.

Dando-se enfoque a pintura como proteção anticorrosiva, três elementos básicos são necessários para a obtenção de uma película aplicada, que são o produto, o substrato e o homem, que exerce ação em ambos.

Um termo importante derivado desta relação complementar é o “esquema de pintura”, o qual determina o tipo de substrato, a preparação de superfície, o número de demãos, a tinta a ser aplicada, a espessura da película, o intervalo entre demãos, etc. O substrato é a superfície onde o revestimento é aplicado, podendo ser metálico, plástico, orgânico ou cimentos. Suas características físicas e químicas influenciam bastante no desempenho da película, afetando sua aderência e desempenho, daí a necessidade de sua preparação e adequação físico-química.

O revestimento é a tinta, verniz ou resina, que irá recobrir uma superfície, podendo ser aplicado em várias camadas subseqüentes (ou demãos). Muitas vezes a aplicação de camadas subseqüentes de revestimento exige um intervalo entre demãos (aplicações fora deste período podem levar a falhas na película). Esta exigência depende da formulação do produto e de sua necessidade de secagem antes do recebimento da demão seguinte. Mesmo o termo “secagem” exige um complemento de grau para sua definição em pintura, como por exemplo: livre de pegajosidade, ao toque, à pressão, para repintura ou completa, entre outras. Estes indicam fases crescentes do processo de evaporação do solvente e cura do revestimento.

Ao final obtém-se uma película, cujas características esperadas podem ser confirmadas por meio de controle de qualidade, que inclui inspeção visual e ensaios diversos na película, até a execução de ensaios acelerados de corrosão, para verificação de seu desempenho. Detalhamento a seguir o exposto acima.

2.1.1 A Preparação de Superfície

A preparação de superfície em pintura tem como função adequar um substrato, conformando-o mecânica- e/ou quimicamente, de forma a maximizar a aderência da película e o desempenho de um esquema de pintura. Esta preparação objetiva remover camadas de óxidos, sulfetos, oleosidades, produtos químicos ou outros, que se encontram sobre uma superfície que se deseja revestir, expondo o substrato limpo para interação com a película. As conseqüências da presença de compostos indesejáveis são de:

- a) oferecer aderência reduzida ao substrato, inferior ao que a película poderia oferecer;
- b) ser instáveis e passíveis de alteração morfológica mediante umidade ou ao longo do tempo;
- c) possuir tensão superficial tal que reduz o molhamento da película líquida;
- d) formar uma camada que impeça o contato estreito entre a película e o substrato, principalmente no caso de tintas que formem ligações covalentes de 1º ordem (químicas);

Outra função da preparação de superfícies é a geração de uma topografia rugosa, como ilustrado na figura 2, que maximize a área real de contato entre a película e o substrato, maximizando assim sua aderência.

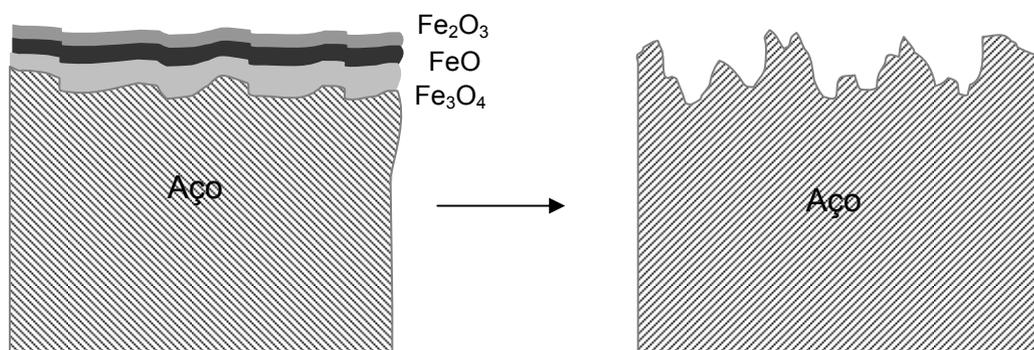


Figura 2 – Remoção de óxidos presentes na superfície do aço, com geração de topografia rugosa [6]

2.1.1.1 O Substrato

A avaliação do estado de uma superfície, antes do início de qualquer atividade, é o primeiro passo na preparação do substrato. Esta avaliação é qualitativa e baseada em normas internacionais, como a SIS-055900 (Swedish Standard Institution - Pictorial surface preparation standards for painting steel surfaces), ISO 8501-1 (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 steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings) e outras [22], que prevêem padrões fotográficos de superfície em aço, em diferentes estágios de oxidação devido à exposição às intempéries. Cada estágio recebe muitas vezes a denominação de “grau de intemperismo”, sendo definidos quatro graus, crescentes, sendo o “A”, o de uma superfície típica do aço recentemente laminado, com carepa de laminação intacta, mostrado na figura 3. Esta camada superficial é gerada durante o trabalho a quente do aço, sendo composta de óxidos variados como $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$, sendo dura, lisa, instável e de difícil remoção mecânica.

No padrão “B”, tornam-se visíveis áreas onde ocorreu conversão de parte da carepa de laminação em óxidos de mais fácil remoção.

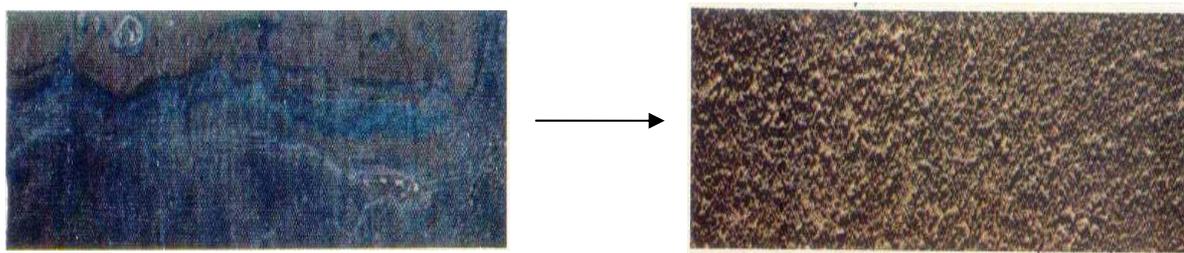


Figura 3 – Ilustração de superfície de aço nos graus de intemperismo A (à esquerda) e C

O padrão “C” representa uma superfície onde grande parte da carepa de laminação foi convertida em outros óxidos, estes de mais fácil remoção por raspagem ou jateamento. No padrão “D”, pites em grande quantidade são visíveis a olho nu, e já podem dificultar o lixamento ou jateamento da superfície.

Devido à dificuldade de remoção da carepa, muitas vezes o intemperismo é utilizado como etapa inicial de uma preparação de superfícies, consistindo de expor o substrato metálico às intempéries, promovendo a conversão da carepa. O uso desta técnica exige o acompanhamento durante exposição, evitando-se a corrosão severa do substrato.

O uso de ferramentas manuais é o método mecânico mais simples para a remoção de óxidos e geração de topografia rugosa em superfícies, empregando-se escovas metálicas, raspadeiras, lixas, marteletes manuais, etc. contra o substrato. Devido à limitação da ação destas ferramentas, normalmente permanecem no substrato óxidos aderentes, tornando muitas vezes marginal a aderência e desempenho de algumas películas (figura 4). Da mesma forma que no intemperismo, normas prevêm uma codificação e padrões fotográficos para o estado da superfície preparada (tabela 1). Por ser de baixo rendimento, este método só é empregado em áreas reduzidas ou onde não seja possível utilizar-se um método mais efetivo.



Figura 4 – Lixa empregada em preparação manual e ilustração de grau de preparação CSt2 obtido (adaptado de catálogo International Tintas)

A preparação superficial também pode ser efetuada com o auxílio de ferramentas mecânicas como: lixadeiras, esmerilhadeiras, marteletes pneumáticos, pistola de agulha, etc., de rendimento superior às manuais, possibilitando uma maior remoção de óxidos do substrato, porém, ainda visíveis, como mostrado na figura 5. Será visto à frente que quanto menor o teor de óxidos ou contaminantes no substrato, melhor o desempenho de películas aplicadas.

Antes de tudo deve-se lembrar que independente do uso de ferramentas manuais ou mecânicas, a presença de oleosidade na superfície deve ser evitada, visto que

devido a sua menor tensão superficial, dificulta o molhamento do substrato pela película. Preferencialmente sua remoção deve ocorrer antes do início dos trabalhos, por intermédio de agente capaz de solubilizar/emulsionar estes compostos, como hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos ou detergentes.

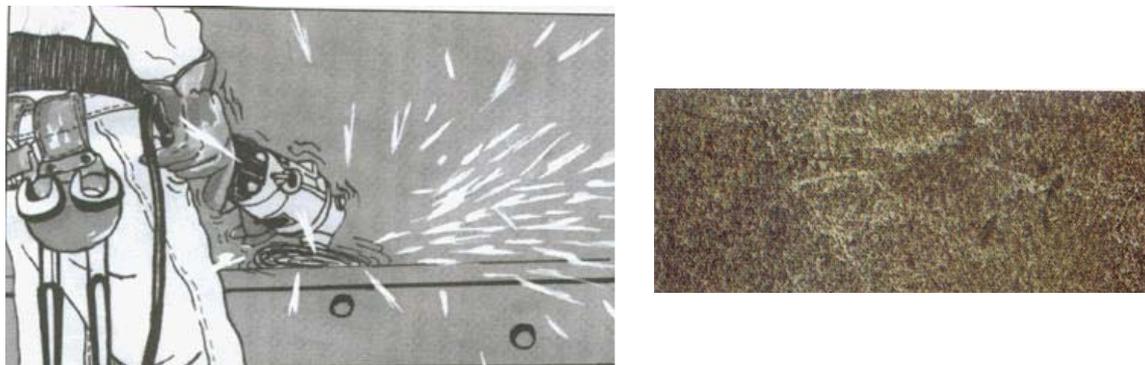


Figura 5 – Ferramenta para preparação mecânica e ilustração do grau de preparação CS13 obtido

O uso de jato de partículas abrasivas na preparação de superfície, ao invés de ferramentas, data do fim do século 19 (Plaster [11]) e oferece boa relação entre qualidade de limpeza, rapidez, rendimento e custo, sendo de uso generalizado na indústria. Emprega abrasivo sólido misturado ou não a fluidos, que é ejetado a alta velocidade contra um substrato, promovendo o desgaste de camadas superficiais, por meio de corte e impactos sucessivos, gerando um substrato rugoso e com qualidade de limpeza sem paralelo com as preparações mecânicas ou manuais.

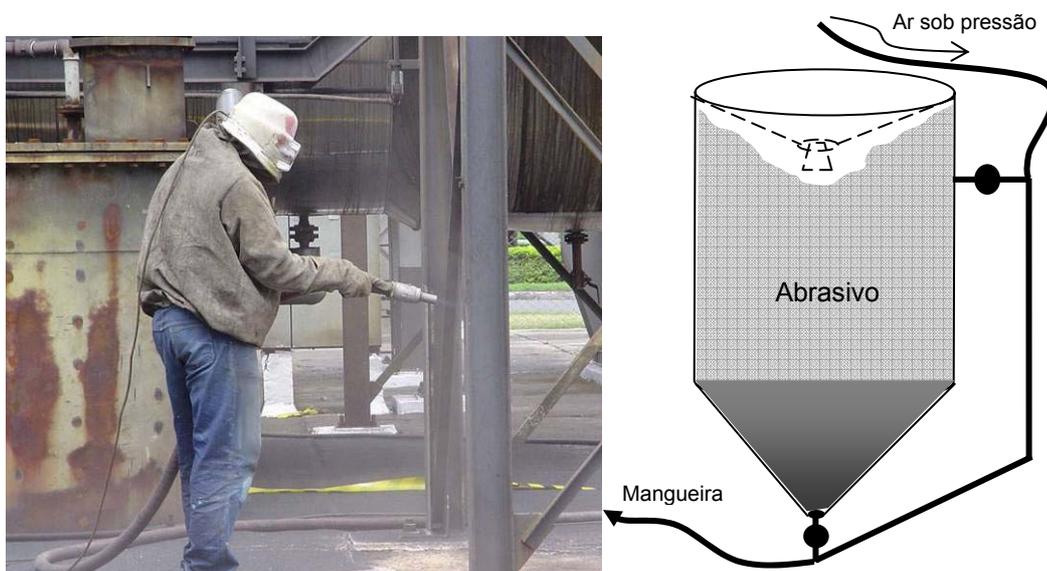


Figura 6 – Operação de jateamento abrasivo com bicos venturi [5]

Existem várias formas de se acelerar o abrasivo contra a superfície, como por exemplo por meio de rotores fixos que por ação centrífuga ejetam as partículas contra a peça. É um método empregado na preparação de perfis simples e em fábricas, devido sua baixa mobilidade, com custo dependente do tamanho das instalações (Munger [1]).

Um método muito utilizado emprega ar sob pressão que carrega o abrasivo por uma mangueira até sua extremidade, de onde as partículas são ejetadas em alta velocidade (operação mostrada na figura 6). Esta ponta ou bico, geralmente revestido de material duro como carboneto de tungstênio ou boro, devido à turbulência do fluxo, é então direcionado contra a superfície que se deseja preparar.

Dentro dos padrões fotográficos previstos de jateamento abrasivo, tem-se primeiramente o jateamento ligeiro, o qual remove do substrato apenas os óxidos e partículas levemente aderidas, sendo por isso muito aplicado em limpeza de peças e estruturas para inspeção.

Já no jateamento dito comercial, há remoção de grande parte da carepa de laminação, oxidações, pinturas anteriores e materiais estranhos indesejáveis. Contudo, permanecem ainda na superfície listras ou manchas de oxidação, com a superfície apresentando uma coloração acinzentada.

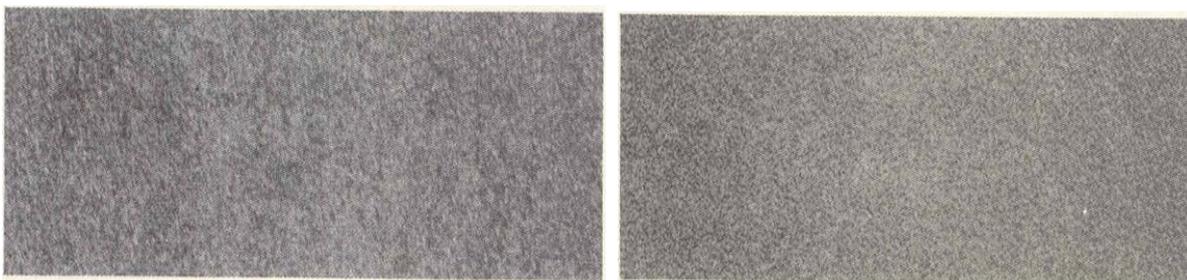


Figura 7 – Ilustrativa do grau de preparação ao metal quase branco CSa2 ½ (à esquerda) e branco CSa3 (adaptado de catálogo International Tintas)

No jateamento ao metal quase branco, ocorre a remoção de quase toda a totalidade da carepa de laminação, oxidação, incrustações, matérias estranhas, etc., restando apenas ligeiras manchas ou listras. Neste padrão 95% de uma área de teste apresenta-se livre de resíduos visíveis ao olho nu, com a superfície apresentando uma coloração cinza claro (figura 7).

Finalmente no jateamento ao metal branco, ocorre a remoção da totalidade da carepa de laminação, oxidação, incrustações, matérias estranhas, etc., deixando-a completamente limpa, com coloração cinza claro e uniforme, sem qualquer mancha ou listra. Esse tratamento não tem aplicação comum, visto a dificuldade de sua obtenção, sendo recomendado para alguns produtos específicos ou para superfícies expostas a ambientes extremamente corrosivos.

Tabela 1 - Graus de limpeza de um substrato, de acordo com normas vigentes [10]

| | ISO 8501-1 | SIS -055900 | SSPC |
|-----------------------------------|------------|-------------|------|
| Limpeza com ferramentas manuais | St2 | St2 | SP2 |
| Limpeza com ferramentas mecânicas | St3 | St3 | SP3 |
| Jateamento ligeiro | BSa1 | BSa1 | SP7 |
| | CSa1 | CSa1 | |
| | DSa1 | DSa1 | |
| Jateamento comercial | BSa2 | BSa2 | SP6 |
| | CSa2 | CSa2 | |
| | DSa2 | DSa2 | |
| Jateamento ao metal quase branco | BSa2 ½ | BSa2 ½ | SP10 |
| | CSa2 ½ | CSa2 ½ | |
| | DSa2 ½ | DSa2 ½ | |
| Jateamento ao metal branco | Bsa3 | BSa3 | SP5 |
| | Csa3 | CSa3 | |
| | DSa3 | DSa3 | |

DSa2 ½ significa superfície jateada ao metal quase branco, a partir de substrato com grau de intemperismo D

2.1.1.2 Abrasivos em Jateamento

O grau de preparação e a topografia superficial obtidos pelo jateamento abrasivo dependem de vários fatores como: duração, pressão de ar, características do substrato, dureza, granulometria, velocidade e morfologia da partícula abrasiva. Os abrasivos empregados na indústria são geralmente divididos qualitativamente em duas categorias, esféricos ou angulares, podendo entretanto existir subdivisões nestas categorias, como mostrado na figura 8. Os abrasivos esféricos geralmente possuem menor capacidade de corte (Munger [1]), sendo empregados em operações de encruamento superficial para aumento da resistência a fadiga,

enquanto que segundo Mikli et alii [12], os abrasivos angulares apresentam maior capacidade de corte (figura 9).

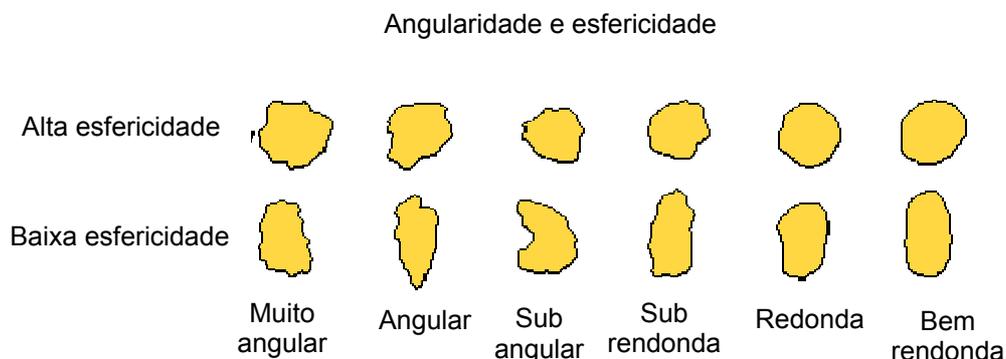


Figura 8 – Possíveis formas de partículas abrasivas (adaptado de site da Internet do Departamento de Engenharia civil e geológica, Universidade de Saskatchewan, Canada)

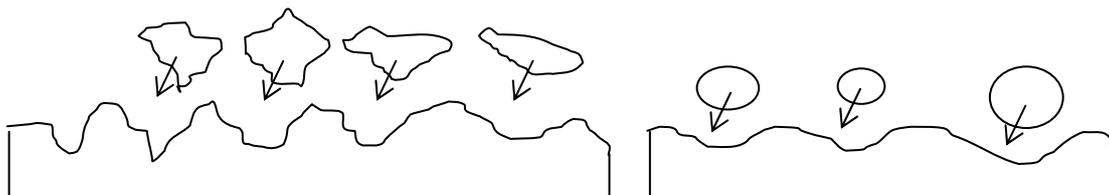


Figura 9 – Esquemático da geração de topografias diferenciadas devido ao uso de partículas angulares (à esquerda) e esféricas [12]

Mikli et alii [13] citam em seu estudo que a aumento da angularidade de partículas produz um aumento significativo no desgaste abrasivo, e que parâmetros como os de irregularidade e de ponta-ajuste quadrático, são mais sensíveis ao quesito angularidade da partícula, podendo ser usados na classificação de partículas para abrasivos ou para revestimentos resistentes ao desgaste.

A distribuição granulométrica dos abrasivos varia de acordo com a rugosidade média esperada na superfície (Nunes [10]). Uma distribuição usual em pintura é a composta da fração em peneira com abertura de malha de 1,68mm (Tyler 12 mesh) e a retida em peneira com abertura de malha de 0,42mm (Tyler 40 mesh). Como ocorre a fratura do abrasivo com o impacto e sendo o mesmo geralmente reusado, é esperado que a fração retida na malha mais fina aumente, forçando a adição de abrasivo novo na mistura, para ajuste da distribuição [14].

A dureza da partícula abrasiva também influencia no desgaste do substrato, variando de acordo com material da partícula e alcançando 3 Mohs nos plásticos, 7 Mohs na areia, e 68 HRc (Rockwell C) nos abrasivos metálicos. O emprego de dureza Vickers para abrasivos e sua correlação com a dureza Mohs são discutidos por Taylor [15] e Nilsen [16].

Os abrasivos comumente empregados em jateamento são:

a) areia – termo adotado para definir material granulado, oriundo da desagregação de granitos, arenitos, quartzitos e outros, que contenham o quartzo (SiO_2), alcançando dureza de 7 na escala Mohs. Além deste mineral as areias podem conter feldspatos, micas, magnetitas, monazitas, ilmenitas, glauconitas e outros minerais, que possuem boa resistência física e estabilidade química, podendo ser extraídas do leito de rios ou encostas de elevações (aluviais), dos mares e de desertos [7].

Foi o abrasivo empregado por Benjamin Chew Tilghman (Plaster [11]) nos primórdios do desenvolvimento do jateamento abrasivo, em 1870. Conta-se como lenda que Tilghman, general de exército americano no final do século 19, teria sido inspirado pelo efeito do impacto da areia do deserto em vidros de edificações. Teve muitas aplicações desde então, pela sua abundância, baixo custo e qualidade da preparação de superfícies, como no acabamento de vidros, limpezas e em jateamento, até surgirem sérias restrições a seu uso. Como se desintegra mediante o impacto, a areia gera um particulado respirável, na faixa entre 5 e 10 micrometros, que pode ser aspirado, vindo a se depositar nos pulmões causando uma pneumonose. Este depósito atrai células de defesa do tecido pulmonar, cuja ação provoca a formação de camadas de tecido hialino (fibrose intersticial) e uma lesão silicótica, a qual limita a capacidade respiratória de forma cumulativa (Castro [17]). Existem relatos remotos sobre estes efeitos, principalmente nos operários de minas e fundições, os quais sofreram um grande aumento com a revolução industrial. Devido a isso o jateamento com areia foi proibido na Inglaterra nos anos 50, sendo substituído por granalha de aço, e nos anos 80 nos EUA. No estado do Rio de Janeiro foi proibido seu uso em 1992 e em todo o Brasil pela portaria n 99 de 2004.

b) escória de cobre – Segundo Dávila [18], escórias são fases que contêm substâncias inúteis de um mineral e presentes em todos os processos pirometálicos que envolvem fundidos. Apesar da definição “inútil”, além do papel importante no refino dos metais, as escórias atualmente são tratadas como subprodutos, com valor de comercialização. Certamente pressões de entidades ambientais, quanto à disposição destes subprodutos, vêm incentivando a busca por fins para estes compostos. A escória de cobre é gerada na metalurgia do cobre, sendo resfriada bruscamente com o auxílio de água. É constituída principalmente de óxidos de ferro e silicatos (fayalita), como mostrado na tabela 2, podendo conter elementos como Zinco, Enxofre, Bismuto, Prata, Arsênio, Antimônio, Níquel, etc. [19]. Possui uma aparência escura, com morfologia mista esférica/angular e granulometria variada. Em estudo de Fragata [4], esta escória alcançou dureza 6 na escala Mohs, sendo usada largamente com substituto para a areia. Teores de sílica cristalina (α -quartzo, β -quartzo, α -tridimita, α -cristobalita, β -cristobalita) de até 3,052% foram detectados em análise química [20].

Tabela 2 – Composição química da escória de cobre [20]

| Elemento | $2\text{FeO}_2\text{SiO}_2$ (Fayalita) | Óxidos e silicatos (Al, Ca, Mg) | Magnetita (Fe_3O_4) | Sulfatos, óxidos e silicatos de cobre | Silicatos (Zn, Pb, Ni, Sb, Se, Bi, As, Fe) |
|---------------------|---|------------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| Teor (%peso) | <85,0 | <11,0 | <5,0 | <1,0 | <1,0 |

c) granalha de ferro/aço – Seu desenvolvimento data de 1872 por Tilghman (Plaster [11]), através do resfriamento de aço/ferro em água, empregando-as como abrasivo no corte de pedras. Podem ser esféricas, geralmente empregadas em jateamento tipo “shot peening”, para aumento de vida a fadiga de elementos mecânicos, através da geração de tensões residuais compressivas nas superfícies destes, ou angulares, as quais privilegiam o corte (Munger [12]). É mais densa que a areia e outras escórias, sendo capaz de gerar topografia bastante rugosa em uma superfície. Como é composta de ferro, tem emprego limitado em superfícies metálicas não ferrosas e inoxidáveis.

d) escórias de aciaria e alto forno – São subprodutos líquidos da obtenção de ferro e aço em siderúrgicas, solidificando-se após resfriamento até a temperatura ambiente, consistindo essencialmente de compostos de silicatos e óxidos de cálcio, ferro,

manganês, fósforo e magnésio [19], como mostrado nas tabelas 3 e 4. Podem ser resfriadas bruscamente do estado líquido com emprego de água, o que gera um particulado arenoso, de granulometria reduzida, ou podem ser resfriadas ao tempo, gerando uma massa vítrea que deve ser britada. São gerados em grandes volumes, sendo aplicadas como aditivo para cimento, lastro de rodovias, ferrovias, hidrovias, corretivo de solos, cargas em tintas e etc. (Silva et alii [20]). Algumas variações podem ser higroscópicas, devendo ser “envelhecida” antes da aplicação, principalmente em aterros sob rodovias (Silva et alii [20]). Como o processo siderúrgico, principalmente na aciaria, é variável, podem ocorrer adições de cromo, níquel, boro, titânio, alumínio e outros a escória. Teores sílica cristalina (α -quartzo, β -quartzo, α -tridimita, α -cristobalita, β -cristobalita) de até 1,875% foram detectados em análise química [21], enquanto que segundo Fragata [4] não foram detectados teores maiores que 0,1%.

Tabela 3 - Composição química da escória de aciaria [4]

| Elemento | Ca | Si | Fe | Mn | Mg | P | K |
|--------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| Teor (%peso) | 30,4 | 6,1 | 9,2 | 3,2 | 3,3 | 0,7 | <0,01 |

Tabela 4 – Composição química de escória de aciaria, estudo de Ataman [2]

| Elemento | Fe total | FeO | SiO ₂ | MnO | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | P ₂ O ₅ |
|--------------|----------|------|------------------|------|--------------------------------|-------|------|-------------------------------|
| Teor (%peso) | 21,87 | 9,36 | 9,62 | 4,66 | 0,89 | 49,48 | 2,39 | 1,43 |

e) óxido de alumínio – Abrasivo duro e angular com grande capacidade de corte, sem geração de suspensão. Empregado geralmente em cabines, pois oferece boa taxa de reuso e uma qualidade de superfície excelente. Desenvolvimentos recentes empregam-na aderida a espuma, o que reduz o efeito de repique (bounce back) do abrasivo, facilitando a contenção das áreas jateadas. De custo mais elevado, tem emprego restrito.

Outros abrasivos empregados são as esferas de vidro, os plásticos, basicamente de resina de poliéster e outras de baixa dureza (3 e 4 Mohs), o gelo seco, abrasivo obtido a partir do congelamento do gás CO₂ (-78,3C), gerando partículas sólidas, as

quais são ejetadas a grandes velocidades contra uma superfície e bicarbonato de sódio, conhecido também como “soda blast”.

2.1.1.3 Topografia e Perfil de Ancoragem

O perfil de ancoragem de uma película, independente dos graus de preparação de superfície mostrados anteriormente, pode ser avaliado de várias formas. Em pintura é comum o cálculo de uma média simples de alturas pico-vale, medida com auxílio de relógio apalpador analógico, mostrado na figura 10. É uma medição estática, sem deslocamento do equipamento, diferente do executado com rugosímetro, que permite a determinação de vários parâmetros topográficos de superfície como o denominado R_y , que representa a altura máxima pico-vale (figura 11), o R_z , que representa uma média simples de alturas pico-vale (figura 12), o R_a , que representa a rugosidade média aritmética (figura 13), o R_q , que representa a rugosidade média quadrática (figura 14) e outros.

Enquanto um rugosímetro obtém parâmetros topográficos de um trecho linear de uma superfície, interferômetros são capazes de obter parâmetros de topografia baseados em múltiplas leituras lineares em uma área determinada, permitindo uma visualização tridimensional de uma superfície, que além de mais representativa que a leitura linear do rugosímetro ou pontual do relógio apalpador, permite tratamento matemático detalhado dos dados. De forma similar à medida linear, os parâmetros topográficos de superfície podem ser denominados de S_y , que representa a altura máxima pico-vale, S_a , que representa a rugosidade média aritmética, S_q , que representa a rugosidade média quadrática entre outros.

Da mesma forma que as normas SIS prevêem padrões visuais para grau de intemperismo e limpidez de substrato, aplicam-se também padrões para comparação de topografia de superfícies jateadas (ISO-8503 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 of abrasive blast-cleaned surfaces). Esta forma de classificação torna-se atraente em situações onde o manuseio de instrumentos de medição não seja possível ou desejável.



Figura 10 – Relógio apalpador para medição de altura pico-vale e padrão comparativo de rugosidade (à direita).

Munger [1] mostra que geralmente uma topografia mais rugosa tende a aumentar a aderência de uma película ao substrato, Entretanto Nunes [10] cita uma limitação da media de alturas pico-vale (R_z) entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{3}$ da espessura da película. Isto pode ser devido à dificuldade de permanência de filmes de tinta úmida em picos elevados da topografia, visto a elevada pressão local nestes locais. Produtos líquidos tendem a escoar destas para as regiões dos vales, levando a regiões susceptíveis à corrosão localizada.



Figura 11 – Máxima altura pico-vale em uma superfície (R_y)

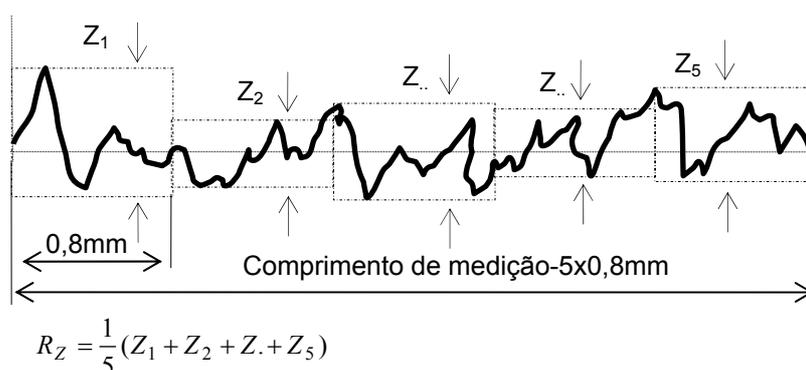


Figura 12 – Média de alturas pico-vale de uma superfície (R_z)

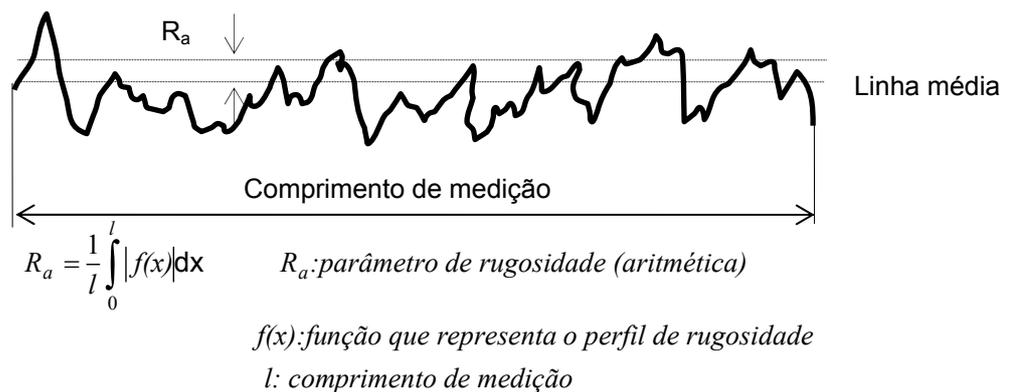


Figura 13 – Rugosidade R_a de uma superfície (média aritmética)

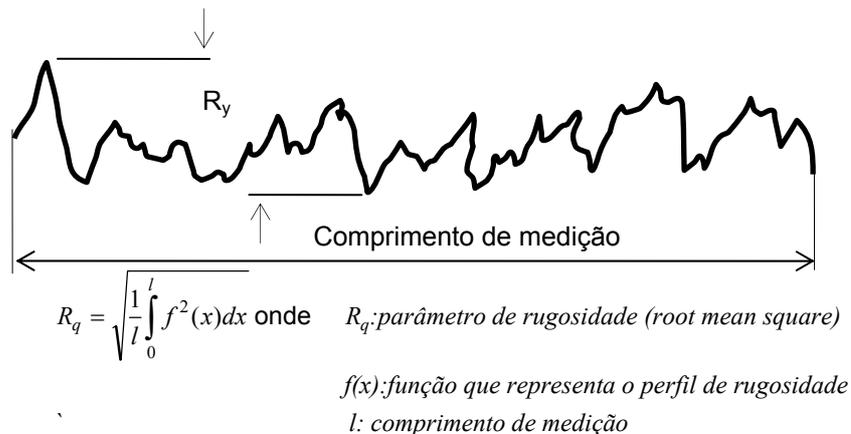


Figura 14 – Rugosidade R_q de uma superfície (média quadrática)

2.1.1.4 Contaminantes no Substrato

Independente do método empregado na preparação superficial, a permanência de contaminantes no substrato pode afetar negativamente o desempenho de uma película aplicada, reduzindo sua aderência e provocando empolamentos e delaminação. Normas como a SSPC [22] e Petrobrás N9 [14] e literatura (Munger [1]), recomendam teores limites para contaminantes no abrasivo e na superfície preparada. Concentrações de cloretos e sulfatos são normalmente controladas, visto suas elevadas solubilidades em água e efeitos danosos de sua presença na interface película/substrato. Outras características de extratos aquosos como pH e condutividade são por vezes avaliados (Fragata [4], Ataman [2]).

De la Fuente et alii [3] comparam a confiabilidade de várias práticas empregadas na determinação destes teores, mostrando discrepâncias entre resultados de vários métodos.

Wicks [24] cita que a presença de sais solúveis em um substrato pintado levará a empolamento da película, caso esta seja submetida a ensaios de imersão ou de elevada umidade. A permeação de água pela película, esta uma membrana semipermeável, e seu contato com sais solúveis na interface, geraria um diferencial de pressão osmótica entre a interface e a solução levando à formação de bolhas na película.

Wicks ainda sugere que um ensaio severo para revestimentos seria aquele que previsse sua aplicação sobre substratos propositalmente contaminados com álcalis, sendo então submetidos à ambiente que promovesse a formação de empolamento. A saponificação de produtos sob pH elevado e conseqüente deterioração de propriedades são citados frequentemente na literatura como em Wicks et alii [23], Darwin et alii [25], Greenfield et alii [26] e outras. Nunes [6] afirma que tanto a presença de álcalis nas superfícies, que afetam a aderência de tintas de base óleo, como poeiras, cloretos e oleosidades devem ser evitados.

Os teores admissíveis de alguns contaminantes podem ser reduzidos de acordo com a maior corrosividade do ambiente ou do tipo de revestimento, como mostrado na tabela 5.

Tabela 5 – Teor de cloretos na superfície [1]

| Guia para teor de cloretos em atmosfera industrial ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | |
|--|--|-----------------------|-------------|
| Produto | Espessura camada (μm) | Risco de falha | |
| | | baixo | alto |
| Alquídica óleo | >150 μm | ≥ 15 | 725 |
| Alquídica | 75-125 μm | ≥ 10 | > 25 |
| Vínilica | 75-150 μm | ≥ 10 | 50 |
| Epóxi poliamida | >150 μm | ≥ 25 | >50 |
| Silicato de zinco | 75-100 μm | ND | 90 |

A presença de óxidos metálicos na superfície pode ter outros efeitos do que a redução de aderência da película com o substrato. De la Fuente et alii [27] sugerem que a presença de óxidos poderia catalisar o rompimento de ligações de vinis, levando a liberação de cloretos na interface.

2.1.2 A Película de Tinta

A película de tinta pode ser considerada como uma membrana semipermeável aderida a um substrato, sendo sua proteção medida pela resistência a permeação de vapores e íons agressivos que tentam migrar até o substrato, para corroe-lo. Esta ação, passiva, é muitas vezes denominada de “proteção por barreira física”. Em alguns produtos, pigmentos anódicos ou catódicos são adicionados aos produtos (Nunes [10]), para reação com espécies permeantes, como o vapor d’água, formando compostos que reduzem sua ação. Esta ação, ativa, recebe a denominação de “proteção por barreira de potencial”. Existem na literatura, dados comparativos entre produtos no que diz respeito a sua permeabilidade, alguns mostrados na tabela 6, porém, Evans [28] discute se estes valores de permeação, obtidos em células específicas, seriam realmente os relativos a uma película aplicada sobre um substrato.

Tabela 6 – Permeação de umidade pela película de tintas, Nunes [6]

| Veículo fixo do produto | Permeação de umidade pela película (g/mm²/24h) |
|---------------------------------------|--|
| Epóxi poliamida alta espessura | 0,35 |
| Epóxi poliamina | 0,62 |
| Epóxi alcatrão de hulha | 0,105 |
| Alquídica curta em óleo | 7,6 |
| Borracha clorada | 0,089 |
| Vinil-acrílica | 0,115 |
| Vínilica alta espessura | 0,092 |

2.1.2.1 Componentes de uma Tinta

São vários os componentes de uma tinta moderna, podendo estes ser divididos em três grandes grupos, o veículo, o aditivo e o pigmento, como mostrado na figura 15.

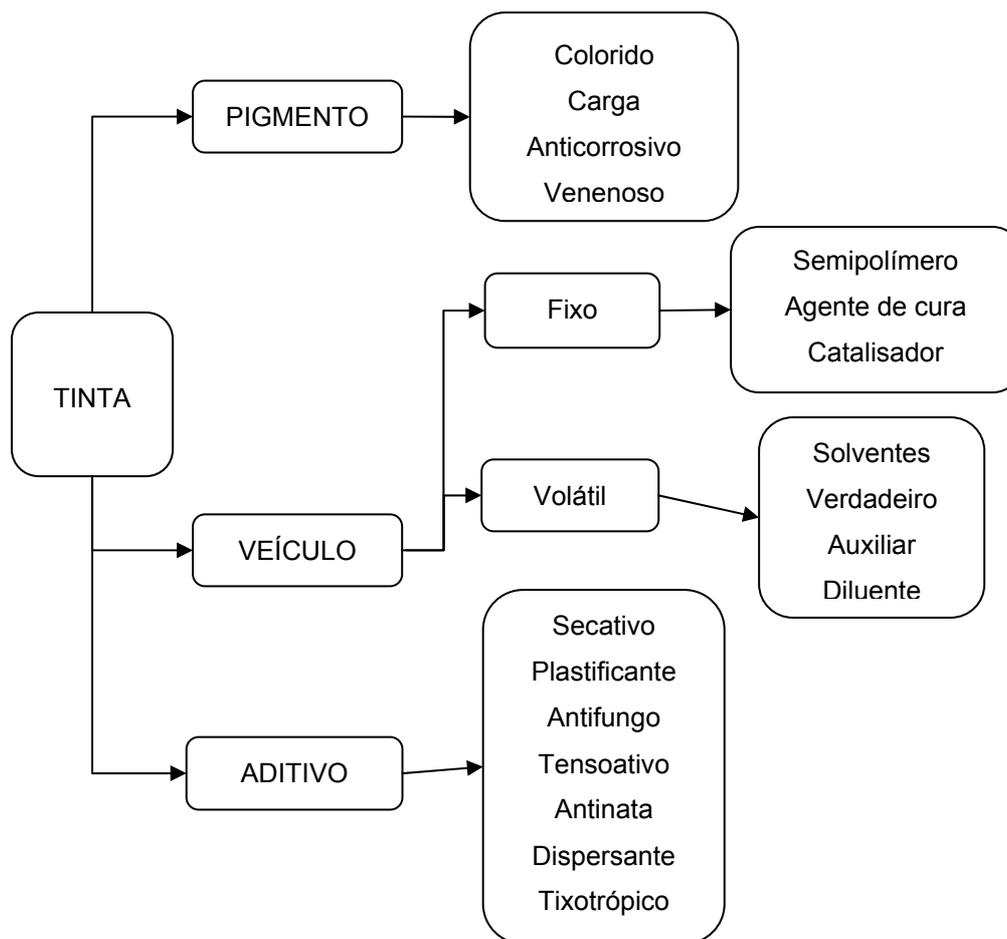


Figura 15 – Componentes de uma tinta [6,10]

2.1.2.1.1 Veículos

Primeiramente temos o veículo fixo, parte não volátil de uma tinta, responsável pela formação de uma película sólida, pela coesão de todas as partes do revestimento e pela aderência da película com o substrato. Podem variar desde óleos vegetais secativos a produtos inorgânicos de vários componentes, recebendo denominações de resina, agente de cura, pré-polímero etc. Como exemplos têm-se:

a) as tintas óleo que empregam como resina um óleo semi-secativo (figura 16), como o óleo de linhaça, óleo de tungue, de oiticica e de soja, insaturados (dupla ligação entre átomos de carbono), que mediante exposição ao oxigênio, tornam-se saturadas, dando forma a uma estrutura tridimensional. Secam e curam portanto por oxidação e evaporação do solvente.

São compostos de secagem e cura lenta, permeáveis e sujeitos à saponificação de seus óleos. Evans [28] discute sobre possíveis benefícios da formação de sabões metálicos em películas protetoras, enquanto Wicks et alii [23] considera que tintas de fundo (primers) que saponificam, oferecem menor proteção anticorrosiva. São recomendados para serviços em ambientes de reduzida agressividade, sem imersão. Como vantagens podem-se citar sua facilidade de aplicação e boa molhabilidade, que juntamente com sua reduzida coesão, permitem sua aplicação em superfícies preparadas marginalmente (limpezas manual ou mecânica) ou em madeiras.

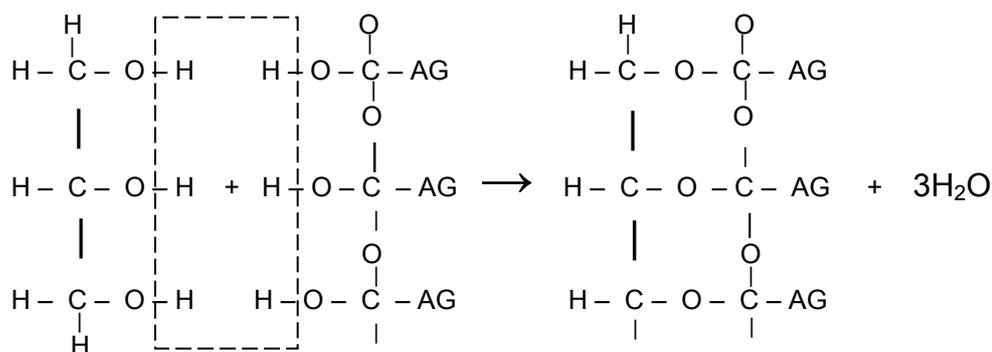


Figura 16 - Combinação de uma glicerina e um ácido graxo (AG), produzindo um óleo [1]

b) as tintas alquídicas são resultantes da reação de um álcool com um ácido graxo com adição de óleos secativos (figura 17). De acordo com seu teor de óleo são classificadas em:

- a) longas em óleo ($60\% < x < 70\%$);
- b) médias em óleo ($50\% < x < 60\%$);
- c) curtas em óleo ($40\% < x < 50\%$).

$$\text{Teor em óleo (\%)} = \frac{1,04 \times \text{peso de ácidos graxos}}{\text{Peso em resina alquídica} \times \text{água gerada}} \times 100 [23]$$

Oferecem desempenho superior às das tintas base óleo e boa resistência ao intemperismo, porém, exigem uma preparação de superfície mais restrita (limpeza mecânica ou jateamento abrasivo). Devido a seus teores de óleo secativo, são

também saponificáveis e de reduzida impermeabilidade, não sendo recomendadas para ambientes agressivos, sujeitos a produtos químicos ou serviços em imersão. Secam e curam por oxidação e evaporação do solvente (Nunes [10]).

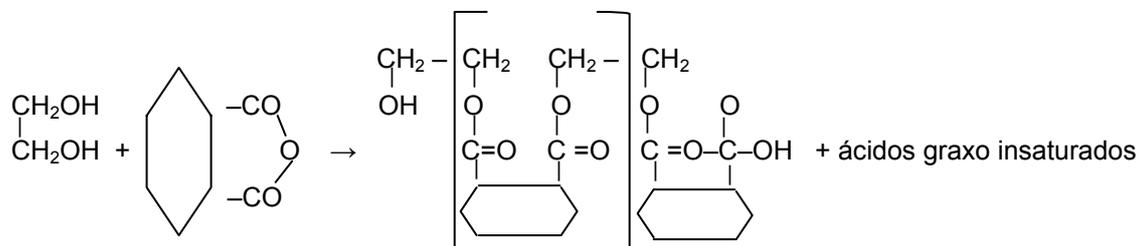


Figura 17 – Reação de formação de um poliéster, com adição de óleo (alquídica de secagem ao ar)[1]

c) as tintas de silicone (esquemático na figura 18) são formadas pela adição de silício a um polímero, sendo resistentes a temperaturas elevadas (entre 400°C e 500°C). Devido limitações na espessura aplicável (15 a 25 µm), oferecem reduzida proteção anticorrosiva, sendo geralmente empregada na sinalização de chaminés ou em conjunto com produtos inorgânicos de zinco (Munger [1]).

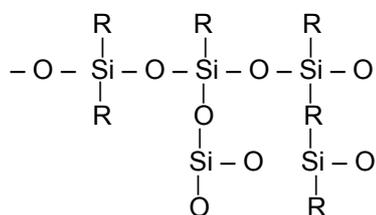


Figura 18 – Esquemático de tintas de silicone

d) as tintas de poliuretano, que resultantes da reação de éster, álcool ou éter com um isocianato, secam e curam pela polimerização por condensação da resina com uma amina e evaporação do solvente. É normalmente comercializada em duas embalagens que devem ser misturadas antes de seu uso (produto bi-componente), ao contrário das tintas acrílicas e alquídicas mono-componentes. Apresentam excelente resistência ao intemperismo, a abrasão e a solventes, sendo usadas como produto de acabamento. Não tem histórico de aplicação em serviços de imersão ou como fundo, porém, novos produtos têm sido oferecidos no mercado.

e) os epóxis, compostos de extenso uso na indústria atual, devido à sua versatilidade e características. Seu desenvolvimento começa provavelmente no

início de 1900, quando o químico russo Prileschajev descobriu que olefinas reagem com ácido peróxido benzóico, formando epóxios. Em meados de 1930, Paul Schlack requereu patente relativa à formulação de poliaminas de alto peso molecular através da reação de aminas com compostos epóxis (figura 19). Esta patente recebeu a descrição de “formação de compostos de epóxi pela reação de epícloridrina com bisfenol A”. Seguiram-se desenvolvimentos até sua comercialização em 1946, pela empresa CIBA.

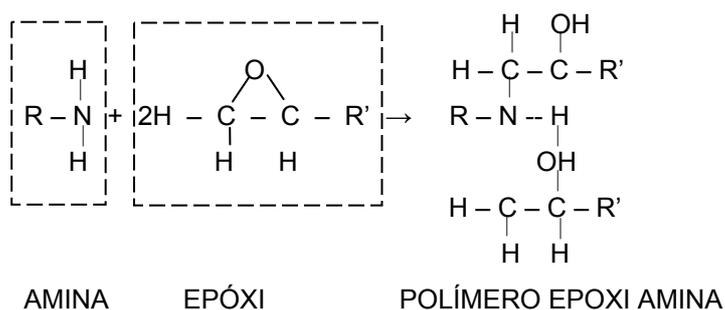


Figura 19 – Esquemático de uma tinta epóxi, adaptado de Munger [1]

São originalmente produtos bi-componentes, um semi-polímero e uma amina ou amida, geralmente denominados agentes de cura, que quando em contato iniciam uma reação de polimerização por condensação, formando-se então uma rede e conseqüentemente um filme sólido.

Atualmente existem variações de componentes, cobrindo vários tipos de serviço na indústria. A combinação com amina ou seus adutos tem aplicação em serviços que exijam resistência à abrasão, reduzido tempo secagem e excelente resistência a produtos químicos. Tem histórico de sensibilidade à aplicação sob condições de maior umidade. A combinação com amida é mais recente e não apresenta a sensibilidade acima, sendo possível sua cura mesmo em imersão. Devido a isso teve extensa aplicação na indústria marítima. Apresenta um filme mais flexível e permite um maior tempo de aplicação, porém, não são indicadas para serviço em ambiente tão agressivo como as aminas (contato com solventes e ácidos).

Sua aplicação tem sido muito tão desenvolvida, gerando variantes aplicáveis sobre substratos tratados marginalmente (ferramentas manuais ou mecânicas) e úmidos, exibindo aderência e resistência ao avanço de corrosão apreciável. Assim tornou-se

um produto dominante na manutenção industrial e marítima. A aplicação de cargas específicas também encontra espaço no epóxi, como por exemplo o uso de piches, principalmente de alcatrão de hulha e petróleo, que teve extensa aplicação em serviços em imersão, principalmente água, devido a sua grande impermeabilidade (resultante do reduzido molhamento da água no óleo), seu baixo custo e capacidade de obtenção de elevadas espessuras de filme seco por demão. Como desvantagem, este exige longo tempo de secagem, altera a cor dos produtos aplicados sobre ele (sangramento) e tem efeito deletério sobre o homem, devido aos teores de benzeno e fenol que estes podem conter.

f) os silicatos inorgânicos, como os de base silicato inorgânico de zinco, que são compostos formados a partir de dois componentes, geralmente solúveis em água, usado como tinta de fundo em aços em serviços em alta temperatura (até 600°C), imersão em solventes e em ambientes de elevada agressividade atmosférica. Outra variante, também a base de zinco, emprega o etil silicato como veículo, oferecendo características semelhantes ao silicato inorgânico, porém, com as vantagens de curar em ambiente com umidade elevada. São revestimentos de reduzida flexibilidade, estreitos limites de espessura aplicável, aderindo ao substrato ferroso através de ligação covalente entre seu reticulado e o ferro. Exigem assim uma preparação de superfície de alto nível (jateamento ao metal branco ou quase branco), que permita este estreito vínculo.

Existem vários outros produtos disponíveis no mercado, entre os quais podemos citar as tintas de nitrocelulose, que foram compostos de uso extenso após a I guerra mundial, devido aos excedentes de compostos para explosivos (nitratos) [1], os ésteres de epóxi, obtido pela combinação de resinas de epóxi com resinas alquídicas; as tintas vinílicas, as acrílicas, obtidas da polimerização de ésteres de ácidos acrílicos e meta-acrílicos entre outras.

Como veículos voláteis em uma tinta, os solventes são responsáveis pela dissolução do veículo fixo, diminuindo sua viscosidade e permitindo seu manuseio e aplicação com pistola a ar, rolo e trincha. Grande parte volatiliza durante a secagem das tintas, não contabilizando na massa formadora da película, porém, podem provocar

defeitos neste (bolhas, crateras, etc.), aumento do custo do produto e do número de demãos. Podem ser classificados pela sua função como:

- a) solventes verdadeiros, capazes de solubilizar o veículo fixo;
- b) solventes auxiliares, que potencializam a ação dos solventes verdadeiros;
- c) diluentes, que reduzem a viscosidade da tinta para aplicação;

Um solvente qualquer pode ter função diferenciada, de acordo com o tipo de tinta em que é adicionado. Os hidrocarbonetos alifáticos, como a gasolina industrial (nafta leve) e a aguarrás, são diluentes para as tintas a base de nitrocelulose, e solventes verdadeiros para as tintas base óleo, alquídicas médias e longas em óleo e betuminosas. Os solventes aromáticos como o xileno, tolueno e naftas, têm ampla aplicação como diluentes de tintas epóxi, vinílica, acrílica e fenólica e como solventes verdadeiros de tintas alquídicas curtas e médias em óleo, borracha clorada, ésteres curtos de resina epóxi e resinas de silicone (Nunes [10]).

As cetonas (MEK e MIBK) são os solventes verdadeiros para as resinas epóxi, vinílica, poliuretano, nitrocelulose e acetato de celulose. Os álcoois, como o etanol, propanol, butanol, e pentanol são solventes verdadeiros e auxiliares das resinas alquídica-amina e epóxi modificado. Os ésteres, como os acetatos de propila e etila, são solventes verdadeiros para as resinas de nitrocelulose, acetato de celulose, vinílicas, acrílicas e de poliuretano. A água, solvente universal, é muito empregada em tintas de construção civil, nos silicatos de zinco e em algumas formulações de epóxi.

2.1.2.1.2 Pigmentos

Os pigmentos são parte integrante de uma película seca, sendo não voláteis, de baixa solubilidade nos veículos e responsáveis por várias características da película como:

- a) cor (tonalidade, intensidade e coloração) e opacidade, obtidos de pigmentos orgânicos ou inorgânicos, como o dióxido de titânio (rutilo ou atanase), óxido de

zinco, negro de fumo, óxido de ferro, azul da Prússia, pó de alumínio, cromatos e molibdatos de chumbo, verde cromo, etc.

b) redução da permeabilidade da película, através de escamas de alumínio ou vidro, que possuem permeabilidade ínfima por si só, e que por sua morfologia e ordenação na película, dificultam o acesso de íons ao substrato (exemplificado na figura 20).

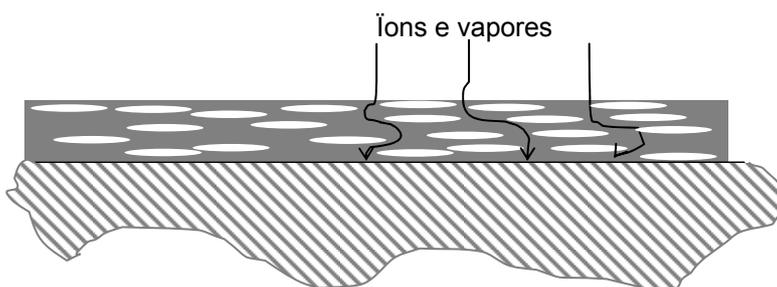


Figura 20 – Permeação de vapores ou íons por uma película com aditivos lamelares

c) aumento do volume específico (custo), através de cargas como carbonato de cálcio, talco, barita, alumina, quartzo, etc., que aumentam o teor de sólidos por volume, com custo menor que a resina e pigmentos.

d) aumento da resistência ao intemperismo, através do bloqueio de raios ultravioleta, reduzindo a deterioração das resinas.

e) aumento da toxidez (naval), através do uso de óxido cuproso em tintas anti-incrustantes, que reduzem a capacidade de adsorção de vida marinha.

f) inibição catódica ou anódica de corrosão, pela adição de zinco, óxido vermelho de chumbo (Pb_3O_4), plumbato de chumbo, cromato de zinco, fosfato de zinco, cromato de estrôncio.. Atuam como anodo de sacrifício da proteção catódica ou formando precipitados e sabões que reduzem a corrente de corrosão no anodo (Nunes [6]).

2.1.2.1.3 Aditivos

Vários aditivos são empregados em tintas podendo ser citados os:

a) plastificantes, solventes ou pseudo-solventes que aumentam a flexibilidade da película, adsorvendo-se à resina, reduzindo e distribuindo a sollicitação mecânica na interface aderida ao substrato.

b) secantes, empregados nas tintas base óleo para catálise da reação de oxidação e saturação do óleo, visto que estes são oxidados mais rapidamente pelo oxigênio, adsorvendo-o e transferindo-o por difusão pela película.

c) tensoativos, que como os silanos aumentam a capacidade de molhamento dos pigmentos e cargas, assegurando a coesão da película, a aderência com o substrato e a redução na sedimentação dos sólidos.

d) aditivos anti-fungos e anti-nata, adicionados ao produto para se evitar sua deterioração ou oxidação durante estocagem ou na película seca aplicada.

e) agentes tixotrópicos, que no manuseio e aplicação da tinta, exercem ação reduzindo a viscosidade no produto, mas, que com esta uma vez aplicada, aumentam sua viscosidade, evitando o escorrimento da película, principalmente as de alta espessura (Wicks et alii [23]).

2.1.2.2 Formulação de Tintas

Os mecanismos de proteção oferecidos por um revestimento dependem de sua formulação, que consiste na determinação das partes (resinas, cargas, pigmentos, solventes, etc.) e principalmente, suas proporções no produto final de forma a se obter as características específicas esperadas (Nunes [6]). Uma referência didática e básica em formulação é a relação entre o volume não volátil e o volume de pigmento de uma tinta, denominado PVC (pigment volume content).

$$\text{PVC (\%)} = \frac{V_P}{V_P + V_R} \times 100$$

V_P : Volume de pigmento

V_R : Volume de resina

O PVC afeta diretamente algumas características da película, como sua permeabilidade, brilho e empolamento (mostrado na figura 21). Geralmente produtos com PVC mais elevado geram películas de menor brilho e menor empolamento, até um ponto, denominado CPVC, que determina o teor máximo de pigmento que a resina consegue aglutinar, sem que ocorra descontinuidade de película (Nunes [10]).

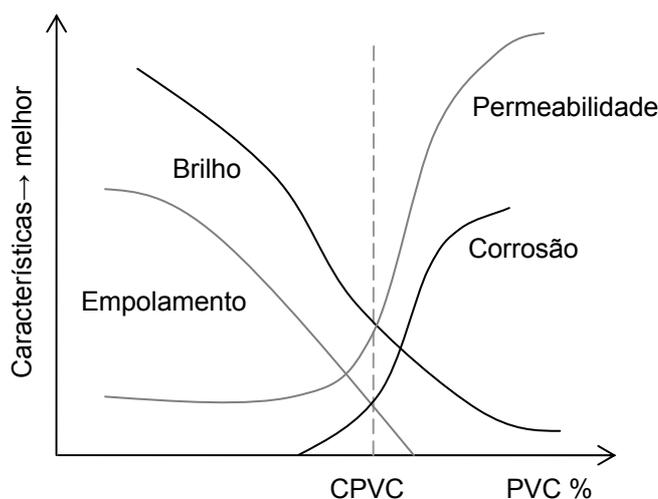


Figura 21 – Influência do PVC de um produto nas características de uma película seca, Nunes[10]

As curvas acima devem ser consideradas apenas como ilustrativas, visto que segundo Wicks et alii [23], o CPVC em uma tinta pode variar com o tipo de pigmento empregado.

A formulação afeta todas as características da película, incluindo a sua coesão, que consiste na aglutinação das diversas cargas e pigmentos pela resina, produzindo-se um filme que resista aos esforços de rompimento das ligações internas da película (figura 22). Outra importante influência da formulação do revestimento é na aderência do filme ao substrato, que pode ocorrer por ligações de primeira ordem ou química, de segunda ordem ou polar e por travamento da película seca na topografia rugosa da superfície (Munger [1]).

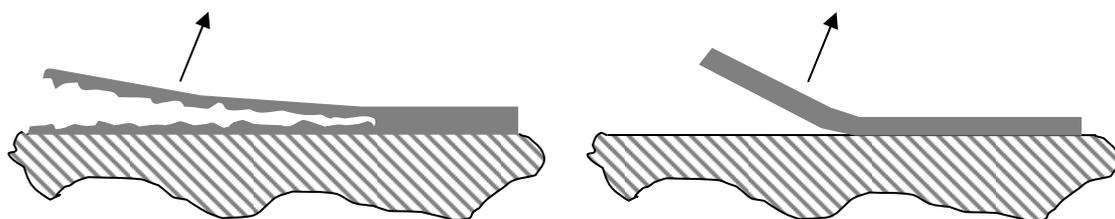


Figura 22 – Características de falha de coesão (à esquerda) e adesão de uma película (adaptado de [1]).

A aderência química, ou covalente de primeira ordem, é considerada por Munger [1] a ligação película/substrato mais eficiente, sendo típica dos silicatos inorgânicos e possivelmente nos epóxis (figuras 23 e 24). Entre os revestimentos orgânicos é comum a ocorrência de aderência polar, ou covalente de segunda ordem, sendo esta porém, considerada menos estável que a anterior por poder ser deslocada pela ação de íons como o OH^- (figura 25).

Independente do tipo de ligação, a aderência de um filme ao substrato é maximizada por uma topografia rugosa, que aumenta a razão entre a área real e a projetada de uma superfície, maximizando o número de ligações.

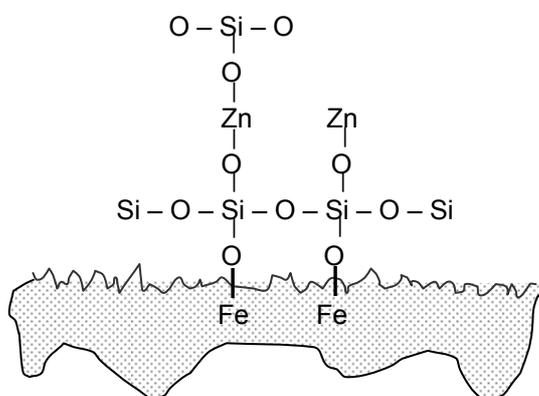


Figura 23 – Ilustração de ligação covalente de primeira ordem com o substrato [1]

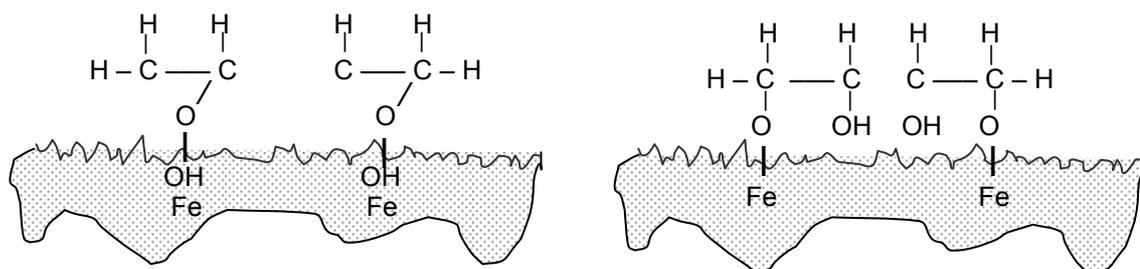


Figura 24 – Ilustração de ligação covalente de primeira ordem com o substrato, para epóxis [1]

Segundo Wicks [24], a resistência ao empolamento e a delaminação a partir de riscos em uma película são diretamente relacionadas com sua aderência ao substrato, e estas duas classes de falhas devem ser minimizadas pela formulação adequada da tinta.

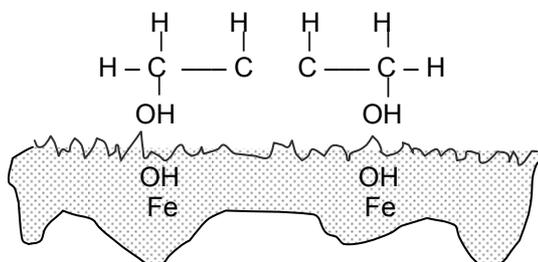


Figura 25 – Ilustração de ligação covalente de segunda ordem, polar, de película ao substrato [1]

Outra característica importante dos revestimentos líquidos, é o teor de sólidos por volume, que é razão entre o volume dos componentes não voláteis e o volume total do produto. Em porcentagem, indica quanto do produto adquirido permanecerá na película seca, influenciando seu rendimento teórico (m^2/l). Películas são medidas pelo seu volume e não pela sua massa, sendo esta unidade fundamental para a aquisição de tintas. Pode ser calculado como abaixo:

$$\text{Teor de sólidos por volume (\%)} = \frac{\text{Volume de não voláteis no veículo} + \text{Volume de pigmentos}}{\text{Volumen totais de pigmento e veículo (incluindo solvente)}} \times 100 [10]$$

O rendimento teórico, mencionado acima, é a relação entre a área (m^2) passível de ser coberta por unidade de litro (L) de tinta, sendo função do teor de sólidos por volume e da espessura de película seca aplicada. Não leva em conta a rugosidade da superfície ou perdas de aplicação.

$$\text{Rendimento (m}^2\text{/l)} = \frac{\text{Teor de sólidos por volume (\%)} \times 10}{\text{espessura de película seca (\mu m)}} [10]$$

O teor de sólidos por massa é a razão entre a massa dos componentes não voláteis e a massa total do produto, geralmente obtido pela seqüência de pesagens de uma massa de tinta antes e após a evaporação de seus solventes. É fundamental em produtos de difícil medição de espessura de película úmida (Nunes [6]).

$$\text{Matéria não volátil (\%)} = \frac{\text{massa residual}}{\text{massa de tinta líquida}} \times 100 \text{ [6]}$$

A viscosidade de uma tinta, característica de resistência ao cisalhamento de um fluido quando submetido a esforços externos, é de grande importância na aplicação de revestimentos, visto que os processos de transferência de tinta para o substrato, notadamente a pistola a ar, exigem um fluxo de tinta por tubulações e bicos, com perdas de carga relevantes (Nunes [10]). Uma elevada viscosidade torna necessário o uso de artifícios que reduzam o esforço de aplicação como: diluição com solventes (que eleva custos, com potencial de inserção de defeitos na película), uso de aquecimento, uso de pistolas sem ar ou uso de trincha (baixo rendimento). O extremo oposto também é prejudicial, pois, pode limitar a espessura de película úmida, devido a escorrimento, aumentando o número de demãos (Nunes [10])

Para determinação da viscosidade de tintas, é comum a medição do tempo de escoamento de um volume fixo do líquido, através de um orifício em vasilhame padrão.(Copos Ford, por exemplo). O termo consistência é muitas vezes empregado, ao invés de viscosidade, para fluidos mais viscosos, sendo medida em equipamento específico, os viscosímetros.

Outra característica ditada pela formulação é o poder de cobertura de uma película, que é a capacidade de uma tinta e seus pigmentos de ocultar a cor da demão anterior, influenciando diretamente na espessura mínima necessária da película. Pode ser medida através do uso do criptômetro de Pfund (Nunes [10]).

2.1.2.3 Mecanismos de Formação de Película

A evaporação do solvente é um dos mecanismos básicos de formação de uma película e consiste na saída da parte volátil adicionada ao veículo da tinta. Ocorre na maioria dos produtos, em paralelo a outros mecanismos, porém, em alguns é o mecanismo dominante, como nos acetatos de celulose, nas acrílicas, nas borrachas cloradas, nos asfaltos, nos estireno-acrilatos, etc. Estas tintas geralmente mono-

componentes, de simples aplicação e uso geral, sendo sensíveis ao contato com seus solventes verdadeiros.

Em algumas famílias de tintas a formação da película seca é obtida pela oxidação de óleos secativos (insaturados, geralmente vegetais) contidos no veículo, que ocorre pelo contato deste com o oxigênio do ar, como ilustrado na figura 26. Devido o processo de oxidação ser lento, exige a adição de aditivos secantes para redução do tempo de cura total do filme. Alguns produtos que reagem desta forma são os base óleo, as alquídicas, as fenólicas, as óleo modificadas e os ésteres de epóxi, etc. São também mono-componentes e de uso geral.

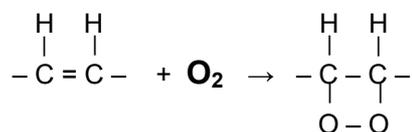


Figura 26 – Dupla ligação de óleo oxidada, formando uma ligação em rede, adaptado de Gentil [29]

Em produtos de maior desempenho, o endurecimento do filme ocorre pela reação de ligação de duas ou mais resinas, através de seus radicais reativos, formando uma rede tridimensional rígida (figura 18). Os termos polimerização por condensação e por adição são comumente empregados na literatura para estas reações, como em Gentil [29] e Nunes [6], porém Wicks et alii [23] considera este termo impreciso, pois, segundo ele, este vem de alguns produtos específicos, cuja reação liberava água. Alguns produtos que curam por polimerização são os epóxios e poliuretanos, os quais oferecem elevado desempenho em ambientes agressivos e cura mais rápida que os produtos de cura por oxidação.

A coalescência é outro mecanismo de formação de película, consistindo da união de partículas dispersas, como ilustrado na figura 27, durante a evaporação do solvente, geralmente água, onde após sua cura, esta torna-se resistente à própria água. Alguns produtos que reagem desta forma são os acetatos de vinila e variações de tintas epóxi e acrílicas.

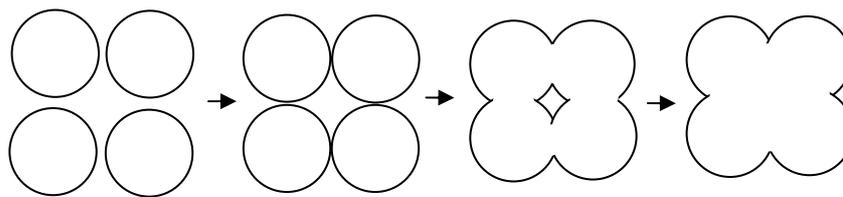


Figura 27 – Mecanismo de coalescência de uma película [1]

2.1.3 A Aplicação de uma Película de Tinta

Uma vez definidas a preparação superficial e as tintas, inicia-se o processo de preparação para aplicação. Geralmente evita-se a aplicação de tintas quando a umidade relativa for superior a 85%, devido ao risco de condensação de umidade na superfície, o que poderia reduzir a aderência dos produtos aplicados (uma regra comum aplicada é se garantir que a temperatura do substrato esteja 3°C acima do ponto de orvalho). Para as tintas que curam por polimerização, a temperatura ambiente deve ser monitorada, pois estas não curam adequadamente a temperaturas abaixo de 5°C, a não ser que sejam formuladas especificamente para isso. Temperaturas de substrato demasiadamente quentes (>60°C), também podem provocar defeitos na película, devido à saída rápida do solvente e conseqüente formação de bolhas (Nunes [10]).

As etapas de limpeza de superfície e aplicação da camada de fundo devem ser executadas dentro do mínimo intervalo de tempo possível, evitando-se assim a demasiada contaminação do substrato preparado. Estando o ambiente e substrato conformes, deve-se homogeneizar o produto a fim de se manter o pigmento e cargas em suspensão, sendo os produtos de bi-componentes misturados nas proporções recomendadas, com período de tempo em repouso para sua catálise ou indução.

A seguir serão dados mais detalhes sobre os métodos de aplicação de tintas.

2.1.3.1 Métodos de Aplicação

As ferramentas mais simples para aplicação de produtos são a trincha e rolo de pelos, mostrados na figura 28. A primeira é simples, de baixo custo, que não requer

grande capacitação do aplicador, mas que alcança lugares de difícil acesso para pintura, como reentrâncias, quinas, cantos, etc. Não é geralmente empregado em grandes áreas, devido seu baixo rendimento (m^2/h) ou onde se espera uniformidade de espessura de película.



Figura 28 – Trincha e rolo empregados em pintura manual

O rolo é de uso geral na indústria, oferecendo maior rendimento e uniformidade de espessura que a trincha, exigindo apenas uma leve diluição. Pode substituir a pistola em situações de ventos fortes ou onde trabalhos paralelos tornam a aspersão de tintas no ambiente proibitiva. Da mesma forma que a trincha, suas cerdas devem ser resistentes ao solvente empregado no produto e seu volume escolhido de acordo com a uniformidade de espessura esperada.

A pistola a ar, com seu rendimento elevado em relação ao rolo (m^2/h), baixo custo, simplicidade e uniformidade de espessura de filme obtido é um método muito empregado na aplicação de tintas. Neste processo a tinta é transferida para o substrato através da atomização desta em uma pistola, como mostrado na figura 29, sob um fluxo de ar em alta velocidade obtido através de um compressor (pressões entre 60-100 psi). O produto líquido deve ser carregado até o bico da pistola, cuja geometria adequada forma um leque de ar + gotículas de tinta. Este arraste da tinta pode ser obtido através da geração de uma depressão próximo ao bico, (efeito de Bernoulli) devido ao fluxo de ar, sendo o vasilhame de tinta posicionado próxima à pistola.

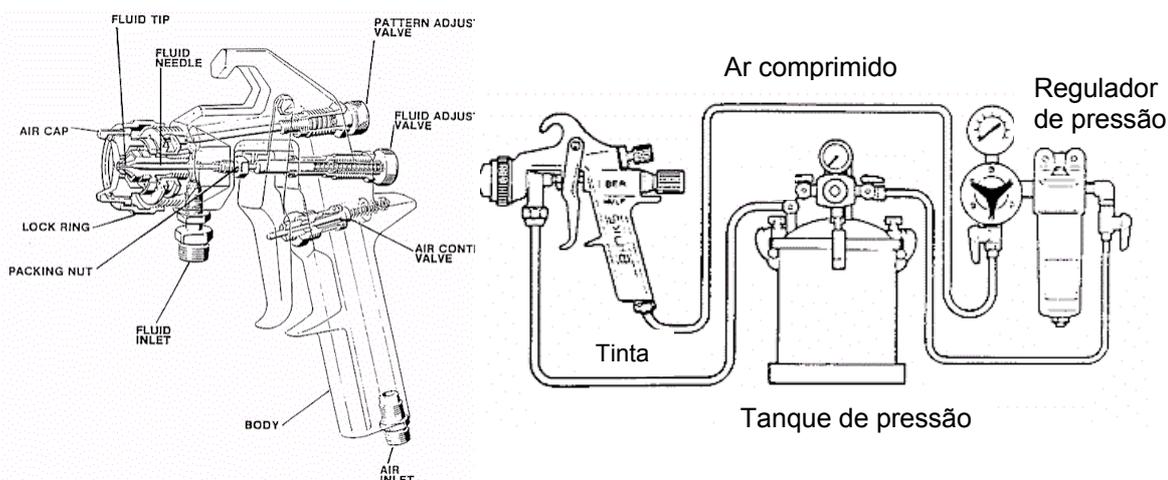


Figura 29 – Pistola a ar comum

Outra opção, que permite maior produtividade emprega a pressurização de tanques maiores de tinta, cuja pressão “empurra” o produto líquido em direção à pistola. Para isso é necessário que o produto escoe por mangueiras, o que limita sua viscosidade aplicável, visto a perda de carga no trajeto. Assim costuma-se diluir os produtos com solvente, ação esta que limita a espessura de película aplicável sem que ocorra seu escorrimento.

Como em todos os métodos a ar, a uniformidade da película é dependente da movimentação e distância do substrato com que a pistola é manuseada. Muito próxima, a pistola ejeta volume demasiado de produto em uma área, como ilustrado na figura 30, podendo levar a escorrimentos. Muito afastada, pode provocar a evaporação do solvente da gotícula no trajeto até o substrato, assim esta deve ser mantida a certa distância do substrato e sempre paralela a este (Munger [12]).

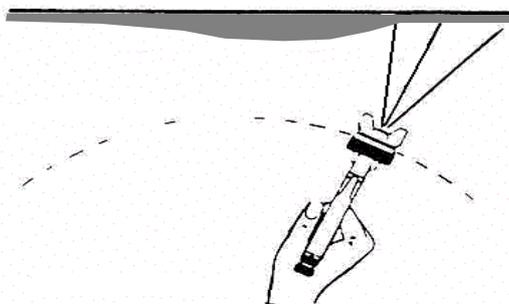


Figura 30 – Movimento não paralelo a superfície gerando falhas de deposição

Na pistola sem ar, ou airless (figura 31), o produto líquido não é carregado por ar e sim bombeado até uma pistola, que forma um leque de tinta ejetao contra o

substrato. Como se trata de uma bomba, com pressão de recalque de até 3000 psi e de elevada vazão, permite a aplicação de produtos viscosos sem a necessidade de diluição. É muito aplicado em construção naval, em virtude das grandes áreas planas envolvidas, com taxas de deposição muito superiores à pistola com ar (m^2/h). Como desvantagem, tem-se o elevado custo inicial e de manutenção, os ajustes necessários para a pintura de peças de pequenas dimensões e um filme com estética geralmente inferior ao obtido pelas pistolas com ar comprimido.

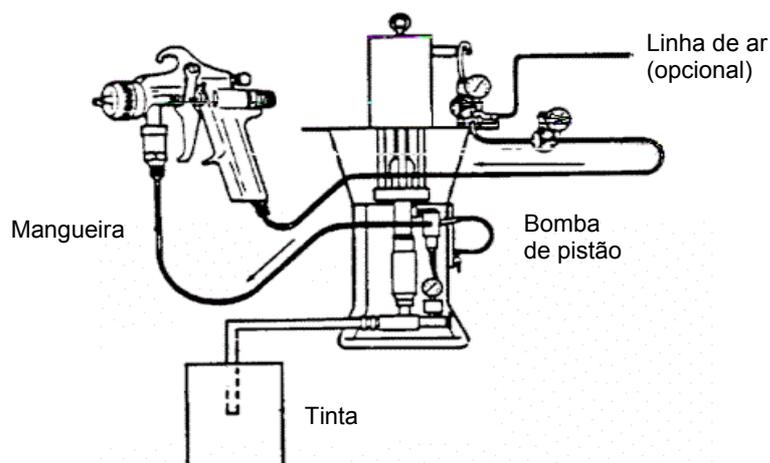


Figura 31 - Pistola sem ar (airless)

Na pistola eletrostática, método de aplicação de produtos de alto peso molecular, sólidos, emprega-se um campo elétrico (até 100.000 V) como força motriz para transporte das partículas até o substrato. A cura é geralmente efetuada em estufa, promovendo nos casos do epóxi, uma polimerização otimizada pela temperatura, gerando um filme de elevada continuidade, resistência, adesão, coesão e com elevado rendimento de transferência de produto para o substrato. Produtos epóxi, poliéster e híbridos tem sido empregados em até 600 micrometros de espessura. Tem custo elevado e reduzida flexibilidade de película, mas tem uso crescente na indústria.

A pistola eletroforética é um aperfeiçoamento do processo anterior, muito utilizado na indústria automobilística, onde o substrato, carregado negativamente, é imerso na tinta, ocorrendo a deposição desta como em uma célula de galvanoplastia.

2.1.4 Avaliação das Características de uma Película

Depois de aplicada e seca, uma película anticorrosiva pode ser inspecionada ou ensaiada de várias formas, visando à confirmação de suas características como:

a) aderência, que é a medida de adesão de uma película ao substrato ou a sua demão precedente, podendo ser qualitativa, como nos ensaios de corte em X ou em Grade (ASTM D3359), ou quantitativa (Pascais) como nos ensaios de tração (ASTM D4541). Característica importante do filme, é uma medida dependente do tempo de exposição da película ao ambiente, da composição deste, do tipo de serviço, do tipo de preparação de superfície e da composição do produto.

b) espessura do revestimento, que é a medida da camada de tinta, verniz ou revestimento aplicado, podendo este estar seco ou úmido. Esta medida pode ser tomada com instrumentos portáteis específicos, calibrados com auxílio de películas plásticas de espessura conhecida. Nesta calibração a película padrão é apoiada sobre uma amostra de aço com parâmetros topográficos similares a da peça a ser inspecionada. Em concreto ou madeira, a espessura pode ser medida pela remoção de parte do revestimento, com medição com paquímetro.

c) dureza da película, que mede a dureza superficial do filme de tinta, podendo ser baseada na absorção de energia do movimento de pêndulos (Koning e Sward), contra a película, na penetração de indentadores (Buchholz) ou na dureza relativa do filme relativo a lápis padrões. Ferreira et alii [30] correlacionam medidas de dureza com resistência ao desgaste de películas.

d) brilho de uma película, que se traduz na capacidade desta refletir a luz, sendo esta reflexão comparada com padrões de referência, conforme Norma ASTM D523. Geralmente dependente do teor de cargas e pigmentos (PVC) e das características da resina e dos aditivos.

e) cor do filme, propriedade das superfícies de absorverem e refletirem faixas de radiação da luz branca, não é um conceito físico, visto que a aparência de uma cor não fornece indicação sobre sua composição espectral, que importa aos físicos [7].

É mais uma impressão fisiológica, visto que fontes diferentes de luz podem parecer similares e possuírem espectros diferentes. Para sua classificação, empregam-se padrões de cores adotados internacionalmente como o *Pantone*, *Ral* e *Munsell Color*. Nesta última, uma cor pode ser definida por três características que são: o matiz (amarelo, azul, vermelho, etc.), sua luminosidade e seu croma (intensidade).

2.1.5 Testes de Desempenho de uma Película

As características discutidas no capítulo anterior podem ser afetadas pela exposição do revestimento ao ambiente. Uma das tentativas de se antecipar à variação destas características é o emprego de ensaios acelerados, onde superfícies pintadas são submetidas a condições extremas de temperatura, contato com produtos agressivos, pressão, etc. Alguns exemplos são:

a) exposição à névoa salina, que é o ensaio em cabine mais antigo e com longo histórico, segundo Loveday et alii [31]. Neste ensaio corpos de prova pintados são submetidos a uma névoa salina em um período de tempo, em uma câmara sob condições controladas (temperatura, composição da névoa), conforme Norma ASTM-B117, ABNT 8094 e outras. Após o período de exposição, o revestimento dos corpos de prova é inspecionado, verificando-se o atendimento a critérios pré-estabelecidos. Normalmente relata-se o tempo de exposição, a norma de referência e o resultado. Apesar do uso generalizado em artigos variados (Rosales et alii [32], Guenbour et alii [33]. Loveday et alii [31] pondera que seria da opinião do mercado que este ensaio não é útil na avaliação de desempenho de revestimentos.

b) exposição a 100% de umidade relativa, onde corpos de prova pintados são expostos uma névoa resultante da condensação de vapor d'água, durante um período de tempo pré-fixado, em uma câmara sob condições controladas, seguindo normas ASTM D-2247, ABNT 8095 e outras. Após o período de exposição, o revestimento dos corpos de prova é inspecionado, verificando-se se este atende aos critérios pré-estabelecidos (por exemplo isento de bolhas). Normalmente relata-se o tempo de exposição, a norma de referência e o resultado do ensaio.

c) exposição ao SO₂, como simulação acelerada da exposição a uma atmosfera urbana, onde corpos de prova pintados são expostos à névoa resultante da condensação de dióxido de enxofre, em ciclos de exposição, em uma câmara sob condições controladas, seguindo normas ABNT 8096, DIN 50018 e outras. Após o período de exposição, o revestimento dos corpos de prova é inspecionado, verificando-se se este atende os critérios pré-estabelecidos, como alteração na cor.

d) ensaios de imersão, por exemplo em água destilada, solventes aromáticos, NaOH, etc., onde corpos de prova pintados são mantidos imersos durante um período de tempo, seguindo normas como a ASTM D870. Após o período de exposição, o revestimento dos corpos de prova é inspecionado, verificando-se se este atende os critérios pré-estabelecidos (por exemplo isento de bolhas).

e) resistência à abrasão do filme, para avaliação de sua resistência mecânica, onde corpos de prova pintados, de massa conhecida, são pressionados contra uma superfície abrasiva móvel, como um rebolo ou lixa, seguindo norma ASTM D4460. Após um período pré-fixado, os corpos de prova são novamente pesados e a perda de massa relatada, juntamente o tipo de superfície abrasiva e sua massa.

f) flexibilidade da película, onde um filme de revestimento pode ser avaliado pelo seu dobramento sobre um mandril cônico, seguindo norma ASTM D522.

g) resistência ao descolamento catódico, onde através da aplicação de um potencial elétrico externo em um substrato pintado, imerso em uma solução salina de baixa resistividade, avalia-se a aderência da película a uma superfície. Existem várias modalidades de ensaios, empregando-se potenciais entre 0,65 e 3,5V negativos, como mostrado por Li et alii [42], com duração variada, sendo usualmente aplicado na avaliação de revestimentos especificados para sistemas que operam sob proteção catódica [43].

Como mostrado em extensa literatura sobre eletroquímica dos metais (Pourbaix [9], Gentil [29], West [38] e Wolyneec [39]), é possível a ocorrência de inúmeras reações de oxidação e redução de elementos e compostos, mediante a aplicação de um potencial elétrico a um sistema eletrodo/eletrólito. Supondo uma amostra em aço

imersa em uma solução salina, a aplicação de um potencial externo poderia promover reações tais como: $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$, na qual a injeção de elétrons na amostra metálica (polarização catódica) decomporia a água, gerando íons hidroxila ou água. Outra reação possível mediante a injeção de elétrons na amostra seria a redução de íons ferrosos $Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$ ou a geração de gás hidrogênio $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$.

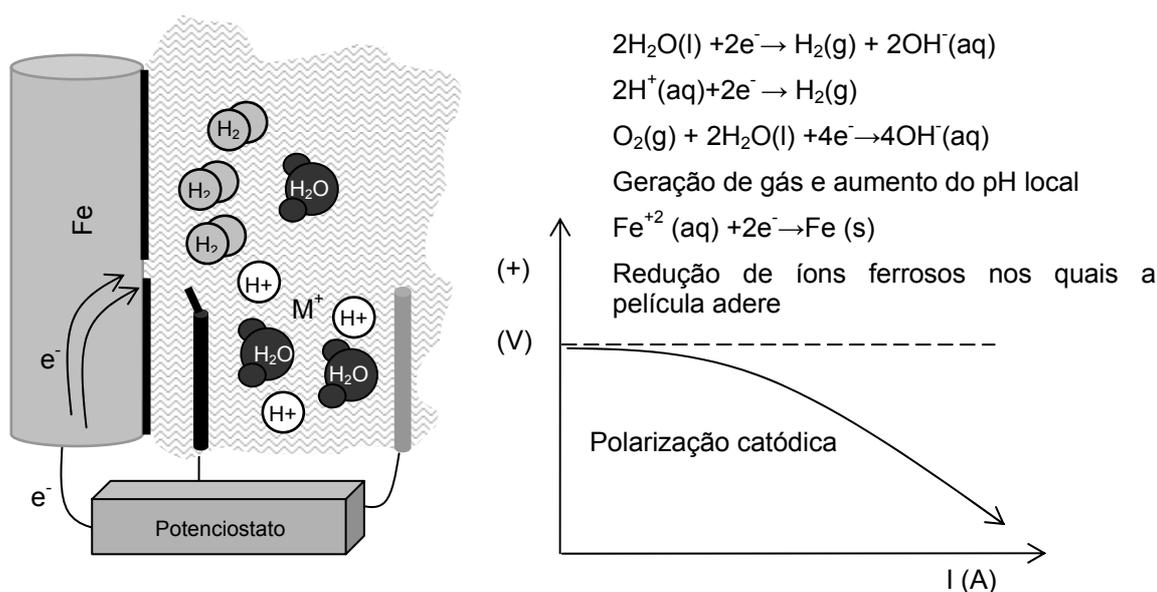


Figura 32 – Polarização catódica de um substrato revestido

A polarização catódica de um substrato revestido, como mostrado na figura 32, provocaria então a elevação do pH local, geração de gás (H_2) e redução de íons Fe^{+2} na interface. O aumento local do pH tem potencial de saponificar óleos contidos na formulação de vários revestimentos, reduzindo sua aderência ao substrato. Íons hidroxila podem afetar negativamente nas ligações polares película/substrato, também minimizando a aderência mesmo de epóxis (Murray [35]). A redução de íons ferrosos da interface, devido à injeção de elétrons pode destruir a finíssima camada de óxido presente na superfície, a qual os terminais ativos da película estão aderidos (Murray [35]).

Em situação semelhante, cátions H^+ resultantes da dissociação química da água, podem permear uma película, sendo reduzido sob a mesma, com geração de gás H_2 que exerce pressão sob a película, comprometendo a aderência desta.

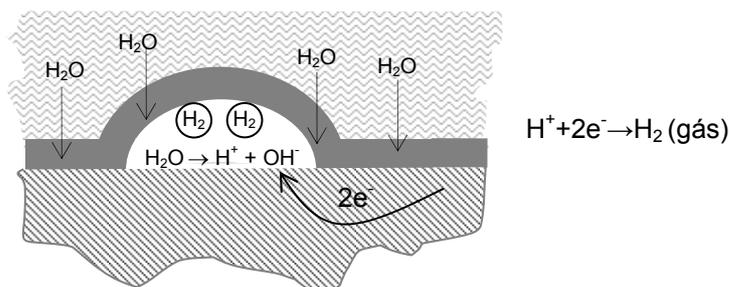


Figura 33 – Formação de bolhas de hidrogênio sob uma película [1])

2.1.6 Defeitos e Falhas em Películas

Revestimentos aplicados podem apresentar uma série de defeitos, causados pela não atenção a regras de preparação de superfície, homogeneização, mistura e aplicação, como também apresentar falhas devido às exigências elevadas do ambiente sobre a película (pH, ação mecânica, permeação, etc.). Alguns tipos de falhas/defeitos comuns em películas são:

a) empolamento ou blistering, caracterizado pelo surgimento de bolhas a partir das interfaces substrato/película ou entre demãos. Suas causas estão relacionadas com a possível retenção de solventes ou mais comumente pela presença de sais solúveis nas interfaces, o que possibilita a criação de uma diferença de pressão osmótica entre duas soluções de diferentes concentrações, separadas por uma membrana semipermeável (película de tinta).

Normalmente é esperado que ocorra a migração de vapores pela película, mas sem a formação de solução na interface, haveria um equilíbrio, com vapor também saindo da película, como ilustrado na figura 34. A situação se altera quando os vapores encontram sais na interface (Munger [1]). Este fenômeno, a osmose, foi notado pela primeira vez em 1748 pelo padre Nollet, quando este inseriu álcool no interior de uma bexiga de porco e a imergiu em água [7]. Um fluxo de líquido promovia a redução de volume de água, indicando que a bexiga a absorvia pela mucosa. O primeiro dispositivo de medição desta pressão foi desenvolvido em 1930 por Dutrochet, sendo empregado para medição de pesos moleculares de substâncias [7].

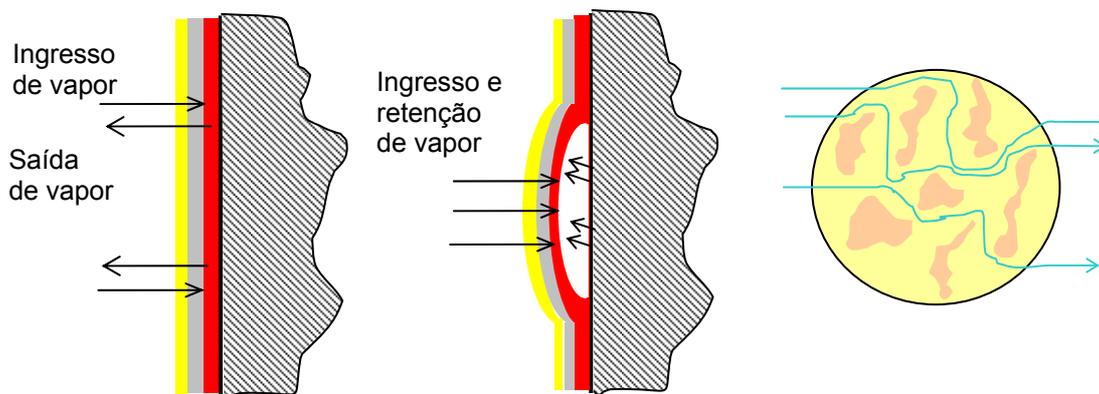


Figura 34– Permeação e formação de empolamento [1]



Figura 35 – Empolamento de uma película

O empolamento é um defeito comum em películas, principalmente as expostas à imersão em líquido, como mostrado na figura 35. Sua detecção nos estágios iniciais, por inspeção visual, é muito difícil, visto que geralmente não existem defeitos superficiais no filme que o denunciem. A técnica de impedância eletroquímica tem sido utilizada na avaliação da permeação de íons e água pela película, através da determinação de variações na capacitância destas, como mostrado por Loveday et alii [31] e Murray [35]. A determinação de resistência de polarização e capacitância de dupla camada em revestimentos intactos também permite a verificação da permeação da película.

Outra causa comum de empolamento é a evolução de hidrogênio sob a película, que pode ocorrer pela aplicação de proteção catódica ou por outro mecanismo que permita a criação de diferença de potencial ao longo do substrato.

b) craqueamento, onde ocorre o trincamento da película devido a sua reduzida flexibilidade ou coesão, típico dos produtos inorgânicos ricos em zinco, quando aplicados com espessura superior ao recomendado.

c) aplicação seca ou overspray, onde surge um aspecto pulverulento e fosco na película, geralmente causado pela deposição de veículo, com reduzido teor de solvente na superfície, devido à sua evaporação, ocorrendo principalmente com equipamentos de pistola com excesso de ar a uma distância excessiva do substrato.



Figura 36 – Falha de aderência com o substrato

d) falta de aderência com o substrato ou entre demãos (figura 36), devido à incompatibilidade entre produtos ou entre produto e substrato. Pode ocorrer também pela presença de oleosidade, sujidades ou uma superfície demasiadamente lisa, sem perfil de ancoragem adequado (Staff [36]).

e) gizamento, caracterizado pela deterioração superficial da película devido à degradação de parte do veículo quando exposto aos raios ultravioletas. Fenômeno comum em algumas formulações, como as epóxis, causada pela deterioração do polímero em suas duplas ligações. É um defeito superficial que não afeta em geral a capacidade protetora do filme, à exceção da constante redução de espessura, caso este filme solto seja removido constantemente pelas intempéries.



Figura 37 – Crateras em uma película

f) poros e crateras (figura 37), semelhantes em aparência a pites na superfície de pintura, podendo ser causado pela remoção tardia de ar ou solvente na película úmida, ou pela atomização grosseira da tinta no bico da pistola (Staff [36]).

g) película com aspecto superficial rugoso (“casca de laranja”), como mostrado na figura 38, provocado geralmente por evaporação rápida dos solventes, adição de tensoativos específicos ou pela aproximação excessiva da pistola à superfície. Geralmente não afeta as propriedades protetoras da película.



Figura 38 – Aspecto superficial rugoso (defeito tipo “casca de laranja”)

h) escorrimento (*sagging*), caracterizado pelo escorrimento localizado da película de tinta úmida em superfícies verticais, devido ao excesso de tinta aplicado (figura 39). Pode ser causada pela aproximação demasiada da pistola ao substrato, temperatura elevada da tinta ou excesso de diluição (Staff [36]).

i) espessura não uniforme da película, defeito causado por aplicação inadequada (movimento relativo entre pistola/superfície, por exemplo), que provoca o acúmulo de produto em determinadas áreas e falta em outras.



Figura 39 – Escorrimento de uma película

j) delaminação a partir de danos no revestimento (undercutting), caracterizada pela perda de aderência da película com o substrato, devido à formação de produtos de corrosão neste. Estes são muitas vezes volumosos, exercendo pressão e comprometendo a interface película/substrato, como mostrado na figura 40.

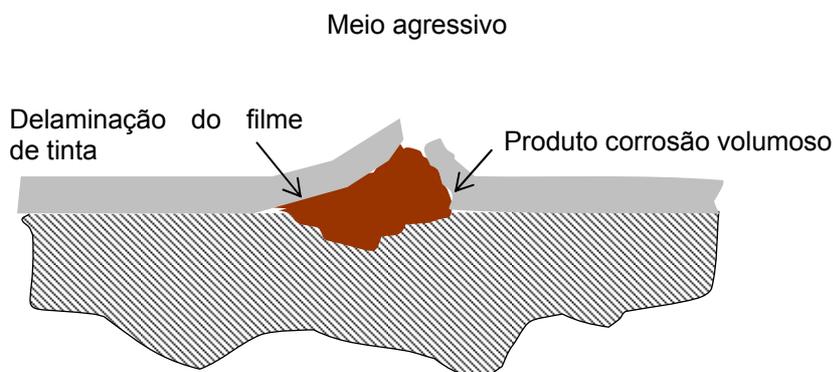


Figura 40 – Delaminação de uma película por corrosão, adaptado de Brewer [37]

2.2 Ambientes Corrosivos

A variedade de indústrias (e ambientes) em que um metal revestido poder estar inserido é imensa. Ambientes atmosféricos com diferentes teores de poluentes, temperatura, umidade relativa, sais dissolvidos estão distribuídos pelo globo. Películas anticorrosivas podem ser aplicadas na proteção interna de tanques contendo água ou produtos químicos sob variadas temperaturas, em tubulações, em

estruturas enterradas, móveis, imóveis, equipamentos mecânicos, superfícies de concreto, etc. sendo para caso, determinados desempenhos esperados (tabela 7). Metodologias para classificação destes ambientes foram desenvolvidas, de forma que fosse possível a classificação destes em termos de agressividade, tornando possível a padronização de sistemas de pintura [44].

Tabela 7 – Características esperadas de um revestimento, de acordo como tipo de serviço [1]

| Característica do produto | Atmosfera | Imersão | Enterrada |
|---------------------------------------|------------------|----------------|------------------|
| Resistência ao intemperismo | 1 | - | - |
| Resistência à água | 5 | 2 | 2 |
| Osmose | - | 3 | - |
| Passagem iônica | 6 | 4 | 3 |
| Eletroosmose | - | 3 | 4 |
| Aderência | 2 | 1 | 1 |
| Delaminação | 4 | - | - |
| Inibição | 3 | - | - |
| Resistência à temperatura | - | 8 | - |
| Ciclagem térmica | 7 | - | - |
| Resistência química | 9 | 6 | 9 |
| Resistência dielétrica | - | 5 | 5 |
| Descolamento catódico | - | 7 | 6 |
| Resistência microorganismos | - | - | 8 |
| Espessura | | 9 | 10 |
| Solicitações mecânicas no solo | - | - | 7 |
| Aparência | 8 | - | - |
| Resistência ao envelhecimento | 10 | 10 | - |

Escala de 1 a 10. 1 característica mais exigida e 10, menos exigida. Características sem valores podem tornar-se críticas em certas situações

2.2.1 Corrosão de Superfícies Expostas à Atmosfera

A corrosividade de uma atmosfera, dependente de vários fatores como sua umidade relativa, temperatura, teores de gases dissolvidos, etc., dita o tipo de revestimento cujo desempenho alcance as expectativas. Sob condições de umidade relativa elevada (>80%) e temperaturas >0°C, a ocorrência de condensação na superfície pintada torna provável a ocorrência de um processo corrosivo a taxas significantes [44]. A formação do filme aquoso, facilita a permeação de água e íons pela película,

afetando sua aderência e permitindo o estabelecimento de reações químicas e eletroquímicas no substrato. A preparação de superfícies expostas a este ambiente pode significar a existência de sais solúveis na superfície a ser pintada. Fragata [45] compara esquemas de pintura, detalhando o grau de agressividade a qual o substrato estaria sujeito.

O tempo de permanência de umidade sobre a superfície (TOW - time of wetness) afeta a película, como também poluentes como cloretos e sulfatos na atmosfera, que aumentam a condutividade do eletrólito (Gentil [29]).

A Norma ISO 12944-2 [44] classifica alguns ambientes de acordo com sua agressividade, como vê-se na tabela 8, na tentativa de tornar possível a especificação de esquemas de pintura compatíveis. Nesta uma atmosfera rural é predominante em áreas do interior ou de pequenas cidades, com reduzida presença de agentes corrosivos como dióxido de enxofre e cloretos. A urbana, na qual predomina uma concentração média de poluentes como o dióxido de enxofre e cloretos, é típica de área populosa, mas sem participação industrial significativa. Já na industrial, predominam poluentes como o dióxido de enxofre e/ou carbono e a marítima, rica em cloretos oriundos da água do mar.

Tabela 8 – Classificação de atmosferas quanto a sua corrosão, adaptada de ISO 12944-2 [44]

| Corrosividade | Perda de massa e redução de espessura (após 1 ano de exposição) | | | | Exemplos de ambientes | |
|-------------------------|---|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|--|--|
| | Aço baixo carbono | | Zinco | | Exterior | Interior |
| | Perda de massa g/m ² | Redução de espessura μm | Perda de massa g/m ² | Redução de espessura μm | | |
| C1 (muito baixa) | < 10 | < 1,3 | < 0,7 | < 0,1 | -- | Atmosferas limpas e aquecidas em prédios, hotéis, etc |
| C2 (baixa) | > 10 a 200 | > 1,3 a 25 | > 0,7 a 5 | > 0,1 a 0,7 | Áreas rurais, com poucos poluentes | Atmosferas sujeitas a condensação em prédios, hotéis, etc |
| C3 (média) | > 200 a 400 | > 25 a 50 | > 5 a 15 | > 0,7 a 2,1 | Áreas urbanas e industriais com teores moderados de sulfatos ou cloretos | Áreas de processo, úmidas como em indústrias de alimentos, lavanderias, etc. |
| C4 (alta) | > 400 a 650 | > 50 a 80 | > 15 a 30 | > 2,1 a 4,2 | Áreas industriais com teores de sulfatos ou cloretos | Plantas químicas, ancoradouros, etc. |

| | | | | | | |
|--|-----------------|------------|-----------|-------------|--|--|
| C5 (muito alta) | > 650 a 1500 | > 80 a 200 | > 30 a 60 | > 4,2 a 8,4 | Áreas industriais com elevada umidade e agressividade | Ambientes com condensação constante e poluentes dispersos |
| C5 (muito alta) | > 650 a 1500 | > 80 a 200 | > 30 a 60 | > 4,2 a 8,4 | Áreas costeiras de elevada salinidade | Ambientes com condensação constante e poluentes dispersos |
| Perda de massa e redução de espessura conforme ISO 9223 | | | | | | |

2.2.2 Corrosão de Superfícies Imersas em Líquidos

O aço carbono é susceptível a corrosão em águas naturais e industriais, esgoto, água do mar, água destilada, produtos derivados do petróleo e produtos químicos em geral. Cloretos e sais dissolvidos na água aumentam sua condutividade, tornando a corrosão eletroquímica do aço mais ativa. No caso da água natural, Gentil [29], cita os efeitos dos teores de gases dissolvidos, sais solúveis, acidez, pH, resistividade elétrica, microorganismos em sua corrosividade. Conforme dito por Evans [28], a suposição de que o revestimento isola o substrato do ambiente é errônea, funcionando apenas como uma membrana semipermeável. Em imersão, a ação das espécies permeantes no substrato e na aderência é relevante.

Muitos revestimentos anticorrosivos são aplicados na proteção de superfícies metálicas imersas nestas soluções. Segundo Munger [1], o serviço em imersão exige revestimentos com características únicas, devendo a película possuir elevada aderência ao substrato, elevada resistência à permeação de líquidos, osmose, íons, descolamento catódico, além de resistência à solução, na sua temperatura, pressão e concentração de trabalho.

Normalmente a seleção do revestimento é criteriosa, evitando-se resinas base cujos radicais sejam similares ao da solução, como no caso de resina epóxi amina imersa em soluções ricas em fenol ou amônia. A imersão nestas condições pode provocar o inchamento do revestimento, pela absorção de solução.

Munger [1] cita o efeito de microorganismos sobre canalizações revestidas com produto epóxi amida, onde o mesmo foi atacado intensamente. A adoção de epóxi amina reduziu este efeito.

Em imersão a temperatura de trabalho é crítica, visto que com a maior excitação dos íons da solução, aumenta-se sua permeação pela película, provocando seu acelerado inchamento, empolamento ou redução de aderência ao substrato. Assim temperaturas limites são geralmente estabelecidas em situações de imersão, como mostrado na tabela 9.

Tabela 9 – Temperaturas características de trabalho de alguns produtos [1]

| Tipo de Produto | Temperatura de trabalho (°C) | |
|---------------------|------------------------------|-------------|
| | Imersão | Não imersão |
| Copolímero de Vinil | 38 | 65 |
| Borracha clorada | 38 | 60 |
| Alcatrão | 50 | 65 |
| Alcatrão epóxi | 50 | 95 |
| Epóxi | 50 | 95 |
| Uretano | 38 | 120 |
| Epóxi fenólico | 82 | 120 |
| Fenólico | 82 | 120 |
| Silicato de zinco | - | 370 |
| Silicone | - | 370 |
| Polisiloxano | - | 1079 |

*Nota do mestrando. Valores orientativos, dependentes do tipo de fluido, espessura de camada entre outros

2.2.3 Corrosão de Superfícies Enterradas

As características exigíveis para os revestimentos de estruturas enterradas são similares aos dos serviços em imersão. Devido à ação mecânica de manuseio e montagem de estruturas enterradas, as espessuras adotadas são elevadas, na ordem de 600µm a 6250µm.

Tabela 10 – Relação entre características do solo e sua corrosividade [29]

| Resistividade elétrica (Ωcm) | Teor de sais (mg/L) | Corrosividade | Taxa média de corrosão (µm/ano) |
|------------------------------|---------------------|---------------|---------------------------------|
| <100 | >7500 | Muito alta | >100 |
| 100-1000 | 7500-750 | Alta | 100-30 |
| 1000-10000 | 750-75 | Baixa | 30-4 |
| >10000 | <75 | Muito baixa | <4 |

Algumas características dos solos são adotadas na classificação de sua corrosividade, como sua resistividade elétrica e teor de sais e até o potencial eletroquímico de corrosão (tabela 10). Geralmente solos secos possuem reduzido teor de umidade, o que reduz as exigências sobre o revestimento e substrato. Teores de sais reduzidos, implicam em reduzida condutividade, o que limita as correntes de corrosão.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Seleção das Amostras

Foram confeccionados 150 corpos de prova (CP's), nas dimensões de 3 x 150 x 150 mm, retirados de chapa de aço carbono comum, ASTM A570 Gr36, grau de intemperismo A. O material escolhido é basicamente um aço carbono-manganês, com teores reduzidos de elementos de liga como cobre, silício, cromo ou níquel, que possam influenciar nas características de sua camada de óxido. A análise química do material será obtida da média de três leituras efetuada em espectrômetro óptico.

3.2 Preparação dos Corpos de Prova

Primeiramente, os corpos de prova cortados foram inspecionados em busca de irregularidades ou resíduos nas superfícies, como oleosidades ou incrustações. Foram abertos furos nos corpos de prova para fixação nas câmaras de ensaio acelerado e para conexão de cabo elétrico para o ensaio de descolamento catódico. Quinas e rebarbas dos furos foram eliminadas, com auxílio de rolo abrasivo, sempre empregando-se luvas secas e limpas, minimizando-se assim contaminações.

As amostras foram divididas em dois grupos de 75 unidades. Cada grupo foi submetido a jateamento abrasivo com escória de cobre e de aciaria, como mostrado na figura 41, no padrão Sa2½ conforme norma SIS-055900. Foi empregado um equipamento de jateamento tipo bico venturi longo, com pressão de 90psi.



Figura 41 – Operação de jateamento das amostras

Após o jateamento, os corpos de prova (CP's) foram inspecionados visualmente, com registro fotográfico dos padrões de preparação obtidos, sendo então acondicionadas em caixas limpas. Imediatamente os CP's foram levados para aplicação de tinta em suas faces. Cada grupo de CP's foi então subdividido em dois subgrupos e receberam a demão de fundo com produtos alquídica e epóxi com características conforme tabela 11. A demão de fundo foi aplicada entre 2-4 horas após o final da operação de jateamento, de acordo com práticas comuns da indústria.

Tabela 11 – Características dos produtos aplicados

| Características | Tinta alquídica | Tinta epóxi |
|--|------------------------------------|------------------------------------|
| Sólidos por volume (%) | 57 | 59 |
| Cor | Cinza claro | Cinza escuro |
| Espessura seca por demão(μm) | 40 | 30 |
| Tipo componente B | Monocomponente- | Amida |
| Razão de mistura componentes A/B | - | 8/1 |
| Tempo de secagem para manuseio | 8 horas | 4 horas |
| Tempo de secagem para re-pintura (25°C) | Mínimo 18 horas Máximo 72 horas | Mínimo 16 horas Máximo 48 horas |
| Cura total (25°C) | Entre 30-60 dias* | 7 dias |
| Conforme discutido por [46] | | |

Os corpos de prova receberam entre 3 e 4 demãos de tinta, empregando-se rolo de pelo de ovelha curto, mostrado na figura 42, até o alcance de espessura média de

90±20µm de película seca. O controle da espessura aplicada foi feito inicialmente por meio de pente de medição de filme úmido.



Figura 42 – Aplicação de tinta

Após a secagem, foram medidas as espessuras de filme seco por face com auxílio de instrumento Elcometer modelo 345 conforme norma ASTM E376. Nas medições sobre corpos de prova preparados com cada tipo de escória, calibrou-se o aparelho utilizando lâminas plásticas, de espessura conhecida, sobre amostras jateadas com a mesma escória. Isto visa a desconsideração do filme existente nos vales da superfície, devido à rugosidade, que não foi considerada como espessura útil de revestimento. A espessura média de 8 medidas por face foi então calculada.

Quando necessário o acréscimo de espessura após excedido o tempo de secagem para re-pintura, as superfícies receberam lixamento leve com papel lixa grão 200.

Cinco (5) amostras jateadas com cada tipo de abrasivo foram preservadas com sílica gel, sem revestimento, para posteriores ensaios de superfície como levantamento topográfico, microscopia eletrônica de varredura, análise química e outros.

3.3 Seleção e Caracterização das escórias

Foram coletados três quilos de escória de cobre de estoque existente em firma de jateamento local, para execução dos ensaios físico-químicos. A mesma massa de escória de aciaria foi coletada, sendo esta proveniente de lote para jateamento de áreas-piloto na indústria, visto ser este um abrasivo em desenvolvimento. Ambas as amostras estavam visualmente secas e acondicionadas em local abrigado.

3.3.1 – Caracterização das Escórias

3.3.1.1 Determinação da Distribuição Granulométrica

Foram peneiradas 900 gramas de amostra representativa de cada escória em peneira vibratória com 6 aberturas de malhas montadas em série; 3,36 mm, 2,00 mm, 1,00 mm, 0,50 mm, 0,25 mm e 0,105 mm por 10 minutos. Depois de decorrido este período, as frações retidas em cada peneira foram pesadas separadamente, para determinação da distribuição granulométrica dos abrasivos.

3.3.1.2 Análise Micrográfica

Amostras de cada abrasivo foram fotografadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV LEICA S440i) do Laboratório de Ensaios Mecânicos da ArcelorMittal. Foram empregados aumentos de 25X e 180X.

3.3.1.3 Determinação da Dureza das Partículas

Amostras de cada abrasivo foram embutidas em baquelite, lixadas com lixa 600 e polidas. As amostras embutidas foram levadas a um micro-durômetro Akashi Seisakusho Ltd. modelo MVK-D (aumento de 400 X e cargas de 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 e 1000g), onde foram executadas medições de dureza Vickers com reduzida força. Foi adotada a carga 300 gramas a qual gerou uma penetração de boa visibilidade. O tempo de permanência da carga foi de 10-15 segundos conforme ISO 6507 [47], sendo executadas 12 medidas cada tipo de abrasivo. A equação 1 abaixo foi empregada para conversão da penetração em dureza Vickers.

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{2P \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2}$$

$$HV = 1854,4 \frac{P}{d^2}$$

Devido ao aumento do microscópio o;

$$d = \frac{a}{2}$$

$$HV = 1854,4 \frac{P}{\left(\frac{a}{2}\right)^2} \quad (1)$$

HV: Dureza Vickers (kgf/mm²)
P: Carga aplicada (gf);
A: Área de contato do Identador
θ: Ângulo entre faces opostas do identador (136°);
d: Comprimento da diagonal do identador (μm);
a: Comprimento da diagonal da penetração (μm)

3.3.1.4 Determinação da Composição Química das Escórias

Cinco partículas, de cada tipo de escória, foram analisadas quimicamente com auxílio de equipamento EDS ISIS 32 OXFORD, acoplado a microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEICA modelo S440i.

3.3.1.5 Determinação da Massa Específica Aparente e Real

A massa específica das escórias foi determinada com auxílio de uma bureta de 200 ml, que foi primeiramente pesada vazia e posteriormente com 50 gramas de amostra de cada abrasivo. A referida vidraria foi então preenchida com água destilada até o nível do abrasivo e então pesada novamente. Posteriormente a bureta foi pesada preenchida com água até o mesmo nível anterior, sendo a massa específica média de três medições calculada, conforme equação 2 abaixo. Seguiram-se os moldes da norma ISO 11127-3 nestas medições, a exceção do picnômetro.

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} \rho_a \quad (2)$$

ρ : massa específica da amostra, kg/dm³

m₁ : peso da bureta, g

m₂ : peso da bureta com a amostra, g

m₃ : peso da bureta com a amostra e água, g

m₄ : peso da bureta com água, g

ρ_a : densidade da água, kg/dm³

Seguindo-se o recomendado em norma NBR 10025: Grãos abrasivos: Determinação de massa específica, as massas específicas aparentes das amostras de escórias foram determinadas empregando-se uma vidraria cilíndrica com volume e massa

conhecidos. Esta foi então preenchida com cada tipo de escória, apenas com a compactação de queda livre, nivelada com régua e pesada. A massa específica aparente média de três medições foi então calculada conforme equação 3 abaixo.

$$\rho = \frac{m_c - m_v}{v} \quad (3)$$

ρ : densidade aparente da amostra, kg/dm³

m_v : massa da vidraria, g

m_c : massa da vidraria + amostra, g

v : volume da vidraria, ml

Posteriormente repetiu-se o ensaio em bureta de 200ml, de massa conhecida, que recebeu 50g de amostra. Esta foi então agitada mecanicamente até não se perceber variação na indicação de volume. Com a medida de volume e de sua massa, determinou-se a massa específica aparente média de três leituras de cada escória, seguindo-se a equação 4 abaixo.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (4)$$

ρ : densidade aparente da amostra, kg/dm³

m : massa da amostra, g

v : volume lido, ml

3.3.1.6 Determinação do Teor de Cloretos

Os teores de cloretos nas duas escórias foram medidos a partir de extratos aquosos a frio e a quente, visto, serem duas práticas comuns. Em ambos os casos, seguindo norma 4500Cl-D (Standard methods for the examination of water and waste water – Potentiometric method), o cloreto é determinado através da titulação potenciométrica com solução de nitrato de prata 0,0141N, em meio ácido com um sistema de eletrodos sensível à concentração de íons cloreto ou íons prata. Um voltímetro eletrônico é usado durante a titulação para detectar a mudança de potencial entre dois eletrodos. O ponto final da titulação fica sendo o valor da leitura do instrumento em milivolts, que mostrou a maior variação de potencial para um pequeno e constante incremento de nitrato de prata 0,0141N adicionado. A sensibilidade varia de 1,77 a 35.400 mg/L de cloretos para 100 ml de solução. A leitura é direta no instrumento, com cálculo conforme equação 5 abaixo.

$$\text{mg/L} = R_1 \times 35,45 \times 1000 \quad (5)$$

R_1 : volume de nitrato de prata (ml)

35,45 : fator do aparelho

3.3.1.6.1 Cloretos em Extrato Aquoso a Frio

Foram pesadas duas amostras de 200 gramas, representativas de cada escória para determinação do teor de cloretos. Estas foram lavadas com 200 ml água destilada a 25°C, sendo agitadas por 1 minuto em béquer de 500 ml. Após repouso de 1 hora, o extrato foi novamente agitado por 1 minuto, filtrado em papel de filtragem rápida (faixa preta) e levado para análise do teor de cloretos, em mg/L (ppm).

3.3.1.6.2 Cloretos em Extrato Aquoso a Quente

Foram pesadas duas amostras de 100 gramas, representativas de cada abrasivo para determinação do teor de cloretos. Estas foram lavadas com 100 ml água destilada fervente. Após serem agitadas por 1 minuto em béquer de 250 ml, os extratos obtidos foram filtrados em papel de filtragem rápida (faixa preta), conforme norma Petrobrás [48] e levado para análise de seu teor de cloretos, em mg/L (ppm).

3.3.1.7 Determinação da Condutividade Elétrica

Para determinação de condutividade de extrato aquoso a frio, seguiu-se a norma 2510B (Standard methods for the examination of water and waste water), onde em uma célula condutimétrica uma voltagem é aplicada em duas lâminas de platina mergulhadas em uma solução, sendo a corrente resultante medida. A resistência da solução pode ser calculada usando a lei de Ohm.

Foram pesadas três amostras de 200 gramas, representativas de cada abrasivo para determinação de sua condutividade. Estas foram lavadas com 200 ml água destilada, sendo agitadas por 1 minuto em béquer de 500 ml. Após repouso de 1 hora, os extratos foram novamente agitados, filtrados em papel de filtragem rápida

(três amostras) e levados para análise em célula de medição, de leitura direta em $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.3.1.8 Determinação do pH

Para determinação do pH do extrato aquoso, seguiu-se a norma 4500-H⁺B (Standard methods for the examination of water and waste water), onde o pH é medido através do eletrodo de vidro e sua força eletromotriz produzida a qual varia linearmente com o pH. Essa relação linear é representada por uma curva força eletromotriz em função do pH para diferentes tampões. O pH da amostra é determinado pela extrapolação dos resultados, sendo possível neste aparelho leituras de pH entre 0 e 14 a 25^o C.

Foram pesadas três amostras de 200 gramas, representativas de cada abrasivo para determinação de seu pH. Estas foram lavadas com 200 ml água destilada, sendo agitadas por 1 minuto em béquer de 500 ml. Após repouso de 1 hora, foram novamente agitadas, filtrados em papel de filtragem rápida (três amostras), e levados para célula de medição de pH, com escala de leitura de pH 0 a 14 a 25^oC.

3.4 Caracterização das Superfícies Jateadas

3.4.1 Determinação da Composição Química das Escórias

Quatro amostras de superfícies, jateadas com cada tipo de escória, foram analisadas quimicamente com auxílio de equipamento EDS ISIS 32 OXFORD, acoplado a microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEICA modelo S440i.

3.4.2 Determinação de Parâmetros Topográficos

Primeiramente as superfícies foram fotografadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV LEICA S440i), sob vários aumentos e comparadas.

A topografia das superfícies jateadas foi caracterizada através dos parâmetros de rugosidade média (R_a), máxima altura pico-vale (R_y), média das alturas pico-vale

(Rz) e rugosidade média quadrática (Rq), obtidos com auxílio de um rugosímetro tipo MITUTOYO SJ-201P calibrado. Foram selecionadas três amostras jateadas com cada tipo de abrasivo para as medições, estas em cinco (5) cursos de 0,8 mm. Foram executadas ao menos 12 medidas em cada amostra (3), sendo seus valores médios e de desvio padrão representados graficamente para comparação.

Adicionalmente duas áreas de 5 x 5 mm jateadas com cada tipo de escória foram submetidas a levantamento topográfico de superfície, em interferômetro laser Taylor-Hobson modelo Talysurf CLI 1000, do Laboratório de Caracterização de Superfícies Metálicas (CSM) da UFES. Foram obtidas imagens tridimensionais e a caracterização topográfica de superfícies através de parâmetros de rugosidade média (Sa), máxima altura pico-vale (Sy) e rugosidade média quadrática (Sq), sendo estes comparados com os resultados obtidos com rugosímetro.

3.4.3 Determinação dos Teores de Cloretos e Nitratos

Os teores de cloretos em superfícies jateadas, com escória de aciaria e escória de cobre, foram medidos empregando-se kit Chlor-test-F, que faz uso de uma solução específica para extração de íons cloreto da superfície e de uma coluna graduada, na qual ocorre reação do tipo $\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$. Primeiramente a solução é vertida em um cilindro de borracha flexível, com extremidade adesiva. Esta é pressionada cuidadosamente, para se evitar a perda da solução, contra a amostra jateada, conforme mostrado na figura 43, aderindo a superfície. O cilindro de borracha, contendo a solução é esfregado contra a superfície por 6 minutos, sendo então removido. Uma coluna plástica graduada (tubo de Kitagawa) é imersa na solução contido no cilindro de borracha, onde ocorre alteração de cor na coluna, devido à precipitação de cloreto de prata. Após alguns segundos, pode-se ler nesta coluna plástica, o teor de cloretos em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (ppm), extraído da solução.

O kit Chlor-test permite também a leitura de nitratos (compostos de grande solubilidade) nas superfícies, sendo estes também medidos. Após a leitura de cloretos, uma fita indicadora é imersa na mesma solução, e mantida por 2 segundos. Então se compara a coloração da fita com um padrão de cores do fornecedor, com escala em ppm.

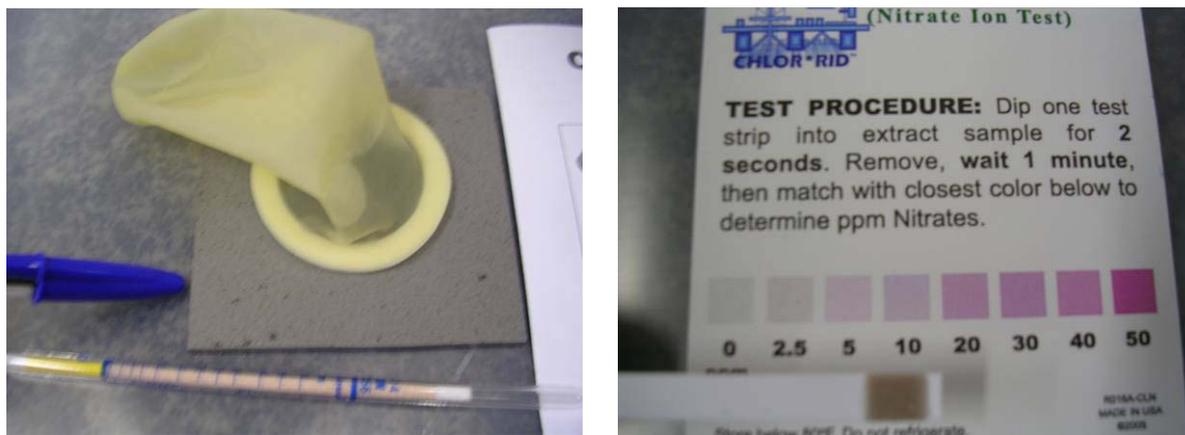


Figura 43 – Medição do teor de cloretos e nitratos na superfície jateada

3.5 Seleção dos Ensaio Acelerados

Os corpos de prova selecionados para os ensaios apresentavam espessuras de película similares. A execução dos ensaios acelerados ocorreu somente após três meses de cura dos revestimentos, como forma de se garantir a cura da película alquídica, conforme citado em [46].

Os ensaios acelerados escolhidos foram os de imersão em água destilada a quente, névoa salina e o de descolamento catódico, visto serem estes comumente aplicados em comparativos de desempenho de películas. A elevada pressão osmótica da água destilada a torna especialmente agressiva quando da existência de sais solúveis na interface revestimento/substrato. O ensaio de névoa salina foi escolhido em função da disponibilidade da câmara de ensaio acelerado e pelo fato deste ensaio ser muito empregado em estudos sobre desempenho de sistemas de pintura, como em Rosales et alii [32], Guenbour et alii [33], Elsner et alii [49] e Bonne [50], principalmente quando a aplicação final é sujeita ao ambiente marinho. A névoa é corrosiva para o aço carbono, afetando rapidamente danos artificiais criados no substrato.

O ensaio de descolamento catódico é uma forma acelerada de se comparar aderência de revestimentos, sendo o tempo e condições de exposição baseados em literatura de Li et alii [42], Saravanan et alii [51], Ogle et alii [52] e Steinsmo [53].

Apesar de algumas vantagens, como a facilidade de execução, é referenciado em literatura (Loveday et alii [31]) que os resultados obtidos raramente podem ser extrapolados para as aplicações de campo, onde a película de tinta está sujeita a ciclos de irradiação, aquecimento, esforços mecânicos, imersão, névoa e outros, diferente do ambiente constante de um ensaio de névoa salina e de difícil reprodução (e aceleração) em laboratório. Atualmente existem opções os ensaios que tentam reproduzir estes efeitos como os ensaios cíclicos, relatados por Loveday et alii [31] e Claydon [34], que comparam o grau de proteção e resistência ao craqueamento de sistemas de pintura, quando sujeitos a ensaios cíclicos acelerados (ISO 23040, Norsok Cyclic Test).

3.5.1 Ensaio de Imersão em Água Destilada

O ensaio ocorreu em equipamento de banho termostático do Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção da UFES, seguindo a norma ASTM D870 [54], com imersão de 4 corpos de prova de cada subgrupo (escória de aciaria alquídica e epóxi e escória de cobre alquídica e epóxi), num total de 16 unidades, em água destilada a $45\pm 5^{\circ}\text{C}$. A duração do ensaio foi definida em 564 horas para o epóxi e 168 horas para a alquídica, sendo os corpos de prova selecionados de forma que suas espessuras de revestimento médias fossem similares. Após imersão as superfícies pintadas foram inspecionadas quanto à aderência, empolamento, corrosão e aspecto visual da película.

3.5.2 Ensaio de Névoa Salina

O ensaio de névoa salina seguiu a norma ASTM B117 [55] e é bastante agressivo e nos corpos de prova riscados, exigirá que a aderência do revestimento resista ao avanço de corrosão, o que se deseja verificar. O tempo de exposição foi baseado em especificações de produtos existentes no mercado.

O ensaio ocorreu em câmara de exposição acelerada BASS, do Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção (LEMAC) da UFES, esta contendo solução salina a 5% NaCl a temperatura de $40\pm 5^{\circ}\text{C}$. 5 corpos de prova de cada subgrupo (escória de aciaria alquídica e epóxi e escória de cobre alquídica e epóxi), num total

de 20 unidades, foram ensaiados. Cada corpo de prova teve uma de suas faces riscadas em três locais, com auxílio de estilete, sendo expostos por 504 horas no caso dos epóxis e 228 horas no caso das alquídicas. Os corpos de prova foram selecionados de forma que suas espessuras de revestimento médias fossem similares. Após exposição, as superfícies pintadas foram inspecionadas quanto à aderência, empolamento, corrosão e aspecto visual da película.

3.5.3 Ensaio de Descolamento Catódico

O ensaio foi executado no Laboratório de Materiais da UFES, com a imersão de superfícies pintadas de corpos de prova em solução de NaCl a 3,5% à temperatura ambiente, seguindo recomendações listadas em norma ASTM existente [43]. Após 50 minutos o potencial de corrosão foi registrado, sendo então aplicado um potencial catódico de 2,0V, em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl 1M, por 80 horas. Para este ensaio foi confeccionada uma célula específica de acrílico, citada por Murray [35] e mostrada na figura 44, cujo fundo é a própria superfície pintada e o eletrodo de trabalho. Como contra eletrodo empregou-se platina, com área de 0,96 cm². Em cada amostra de superfície pintada, com área exposta prevista de 153,9 cm² (baseada no diâmetro externo da célula), foram feitos dois conjuntos de riscos em X, com comprimento de 30±2 mm a 45° e dois conjuntos de riscos em grade, conforme ASTM D3359. Dois corpos de prova preparados com escória de aciaria e com escória de cobre e revestidos com produto epóxi (AE x CE), com espessuras similares, foram ensaiados. Além da célula e eletrodos foi empregado um potenciostato marca Omnimetra, modelo PG-19, para aplicação do potencial.

Os corpos de prova foram selecionados de forma que suas espessuras de revestimento fossem similares. Após imersão as superfícies pintadas foram inspecionadas quanto à aderência, empolamento da película e outros, conforme item abaixo.

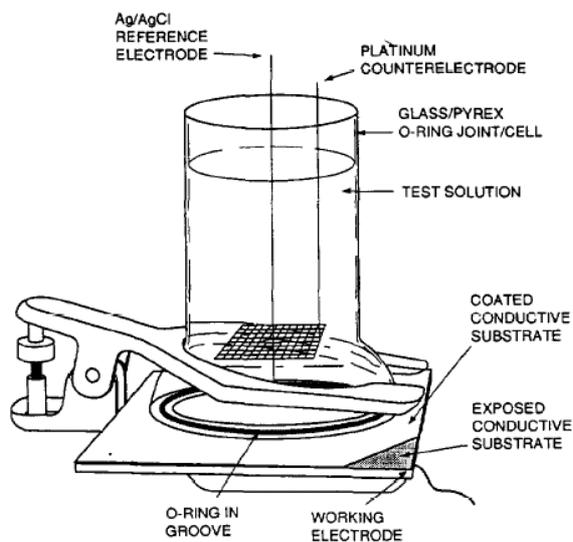


Figura 44 – Célula para polarização catódica dos CP's pintados [35]

3.6 Avaliação do Desempenho das Películas

Os corpos de prova pintados foram inspecionados visualmente antes e após os ensaios acelerados, seguindo os procedimentos abaixo:

3.6.1 Avaliação do Grau de Empolamento

Seguindo norma ASTM D714-81 - Evaluating Degree of Blistering of Paints [56], foram avaliadas todas as superfícies pintadas expostas aos ensaios acelerados previstos. Esta avaliação ocorreu logo após a retirada dos corpos de prova, sendo executada inspeção visual das superfícies, sem aumento, com comparação destas com padrões fotográficos existentes na referida norma, sendo mostrados extratos desta na figura 45. O resultado seguiu um padrão numérico referindo-se ao tamanho do empolamento e um descritivo referente à sua distribuição.

Tamanhos de bolhas decrescentes 2, 4, 6 e 8;

Distribuição das bolhas na superfície : D (denso), MD (médio-denso), M (médio) and F(pouco).

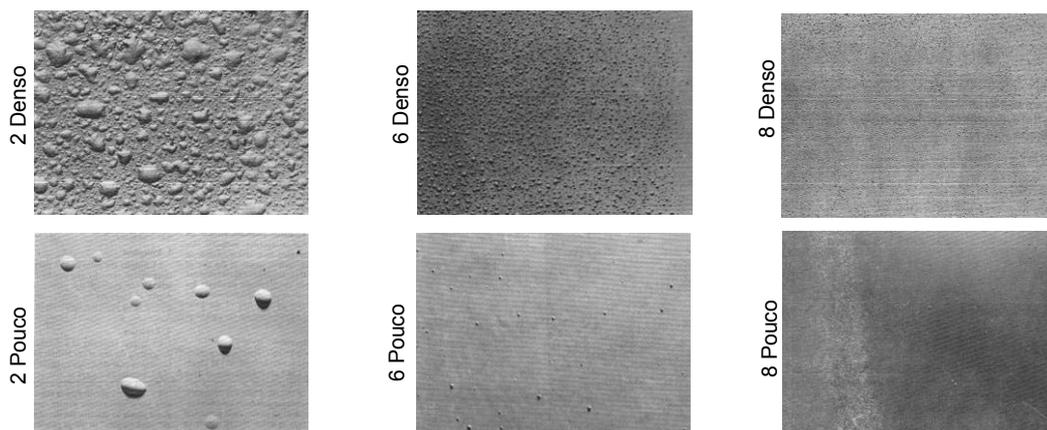


Figura 45 – Ilustração de graus 2, 6 e 8 de empolamento de películas [56]

3.6.2 Avaliação do Grau de Corrosão

Seguindo norma ASTM D610-74 - Evaluating Degree of Rusting of Painted Steel Surfaces [57], foram avaliadas todas as superfícies pintadas expostas aos ensaios acelerados previstos. Esta avaliação ocorreu logo após a retirada dos corpos de prova, sendo executada inspeção visual das superfícies, sem aumento, com comparação destas com padrões fotográficos existentes na referida norma, sendo mostrados extratos desta na figura 46. O resultado seguiu um padrão numérico de 0 (aproximadamente 100% da área revestida corroída) a 10 (< 0,01% da área revestida corroída).

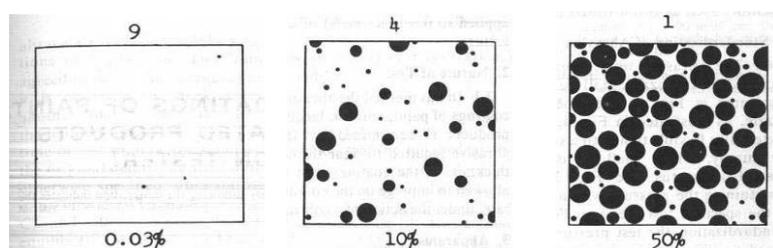


Figura 46 – Ilustração dos graus 9, 4 e 1 de corrosão de substrato pintado [57]

3.6.3 Avaliação do Grau de Aderência ao Substrato

O ensaio de aderência de película ao substrato foi executado conforme norma ASTM D3559, tipo B [58]. Com auxílio de um estilete e uma régua graduada foram abertos conjuntos de riscos em grade nas películas, garantindo-se sua penetração até o substrato. Cada área de grade foi então ligeiramente lixada (lixa grana 200) e limpa com pano seco. Fita adesiva filamentosa marca 3M (46g/mm de aderência

conforme norma ASTM D3330-Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape), foi então pressionada sobre a região. Após 2 minutos foi removida a fita em um único movimento, o mais próximo possível de 180 graus em relação com a horizontal, sendo comparado o estado da grade com padrão existente na referida norma, sendo mostrados extratos na figura 47.

Foram previstos ensaios de aderência tanto em superfícies pintadas novas, como em superfícies após exposição aos ensaios acelerados previstos, sendo executados ensaios em quatro corpos de cada subgrupo (AE, AA, CE, CA).

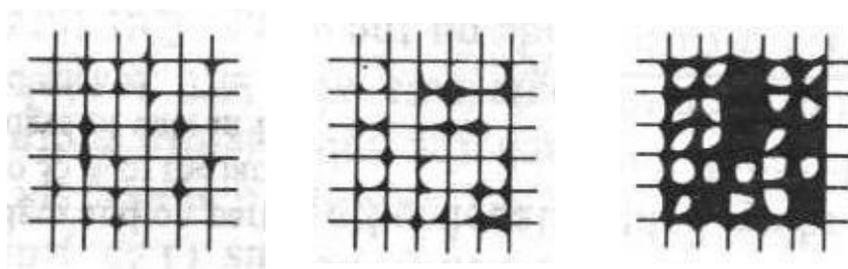


Figura 47 – Ilustração de graus 4B, 3B e 1B para avaliação de aderência de película ao substrato [58]

5B – Riscos laterais dos quadrados ilesos. Nenhum quadrado removido

4B – Áreas reduzidas do revestimento na interseção dos riscos foram removidas. Menos de 5% da área total afetada;

3B – Áreas reduzidas do revestimento na interseção dos cortes e em partes dos quadrados foram removidas. 5 a 15% da área afetada;

2B – Áreas do revestimento, na interseção dos cortes e nos quadrados, foram removidas. 15 a 35% da área afetada;

1B – Grandes tiras do revestimento na interseção dos cortes e alguns quadrados inteiros foram removidos. 35 a 65% da área afetada;

0B – Remoção maior que 65% da área total.

3.6.4 Determinação do Avanço de Corrosão

Regiões pintadas ao redor dos riscos artificiais foram removidas com auxílio de um estilete, sendo os avanços mínimo e máximo de corrosão, perpendiculares ao risco, medidos, em milímetros, com auxílio de um paquímetro, conforme ilustrado na figura 48.



Figura 48 – Avanço de corrosão a partir de riscos artificiais

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Caracterização das Escórias

4.1.1 Distribuição Granulométrica

A escória de cobre analisada apresentou distribuição granulométrica com retenção elevada, ao redor de 73%, em malhas com aberturas de 0,25, 0,105 e <0,105 mm, sendo o uso anterior desta escória uma explicação para este comportamento. Apenas 22% das partículas apresentaram dimensões maiores que 0,5 mm e menores que 1 mm.

Na escória de aciaria ocorreu uma distribuição oposta, com retenção elevada, ao redor 99%, em malhas com aberturas de 2, 1 e 0,5 mm (Tyler 32), como mostrado na tabela 12 e figura 49. Esta distribuição da escória de aciaria indicaria um maior potencial para geração de um perfil de ancoragem para uma película. Munger [1], inclusive cita que o uso de partículas maiores possibilita a criação de uma topografia de superfície mais rugosa, sendo referenciado estudo da SSPC (Steel Structures Painting Council), relacionando a obtenção de maior rugosidade através do uso de partículas abrasivas de maiores dimensões. Outra forma mencionada para elevação na rugosidade média, seria pelo aumento da duração da operação de jateamento, por exemplo.

Tabela 12 – Distribuição granulométrica das escórias de cobre e aciaria

| Material | Distribuição Granulométrica (mm) | | | | | | | |
|--------------------|----------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|---------|
| | Peneiras | 3,36 | 2,00 | 1,00 | 0,5 | 0,25 | 0,105 | < 0,105 |
| Escória de Aciaria | Massa retida (g) | 0,2 | 4,4 | 765,7 | 124,9 | 2,3 | 0,4 | 2,8 |
| | % retida | 0,02 | 0,48 | 85,0 | 13,9 | 0,25 | 0,04 | 0,31 |
| Escória de Cobre | Massa retida (g) | 0,3 | 1,0 | 39,2 | 201,5 | 240,5 | 179,6 | 235,3 |
| | % retida | 0,04 | 0,11 | 4,37 | 22,45 | 26,8 | 20,01 | 26,22 |

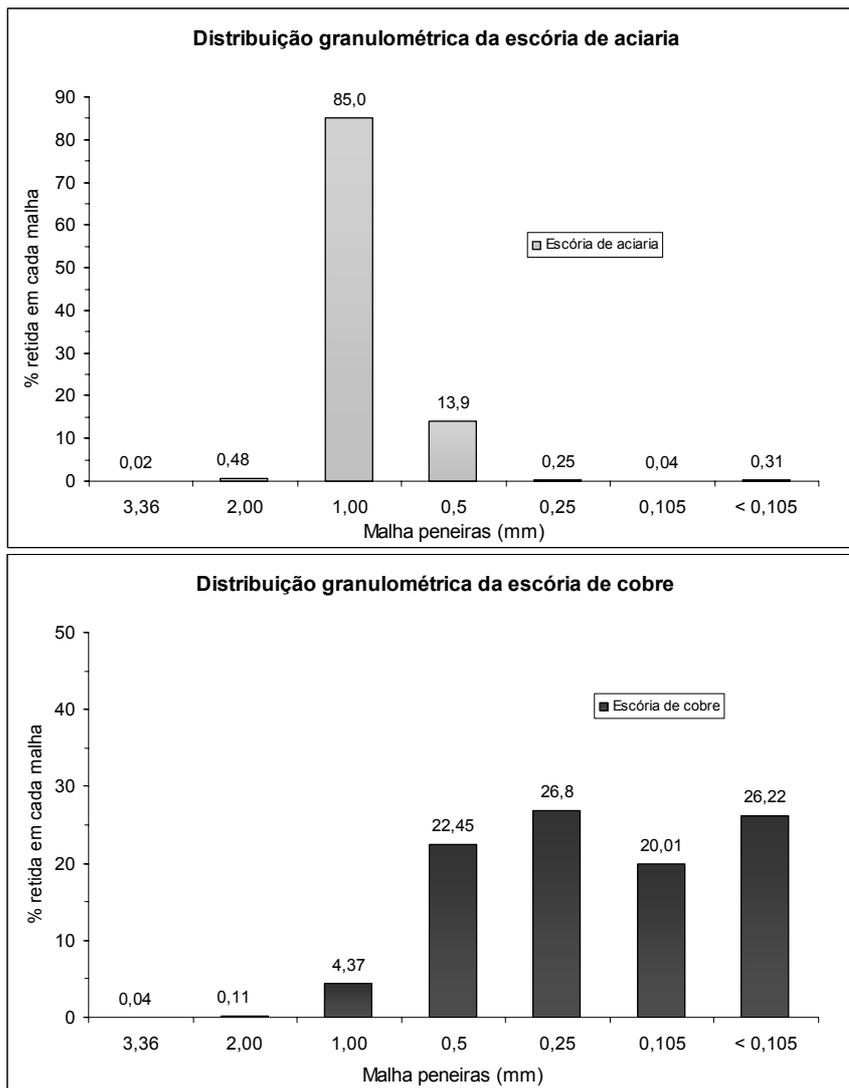


Figura 49 - Distribuição de granulometria das escórias de aciaria e cobre

Entretanto quando se comparam abrasivos diferentes, outros aspectos devem ser analisados em conjunto, como a massa específica da partícula, sua angularidade e conseqüente capacidade de corte (Mikli et alii [13]), sua dureza e comportamento no impacto, como também mostrado por Munger [12].

A escória de cobre é composta de uma mistura de partículas angulares e esféricas, como mostrado na figura 50. Nas frações retidas nas malhas mais finas, ou seja, partículas inferiores a 0,5 mm, percebe-se uma maior angularidade das mesmas, com cantos vivos e cortantes. Nas partículas de dimensões maiores que 1 mm, ao contrário, são visíveis resquícios de contornos esféricos, sugerindo fratura devido ao reuso

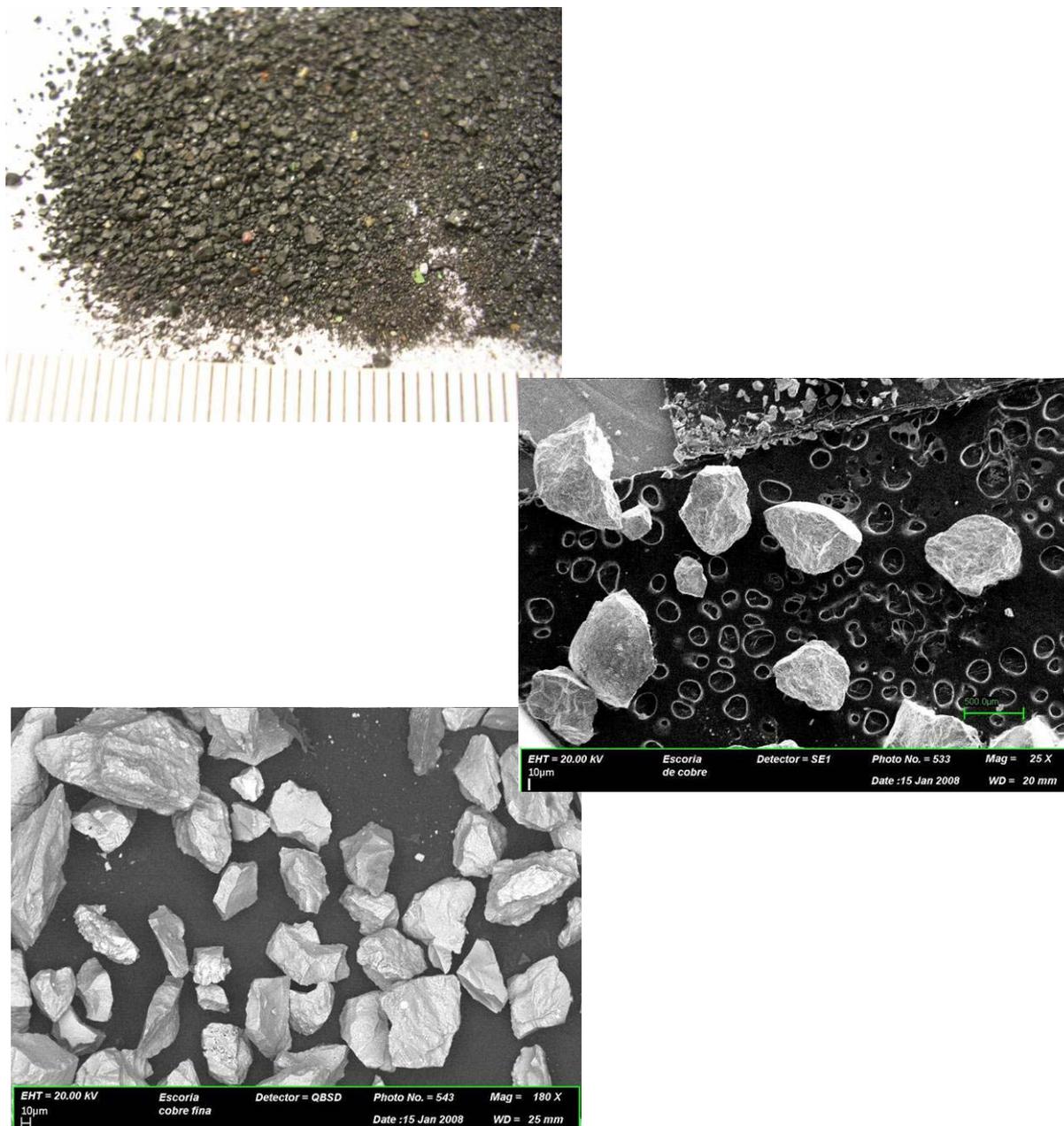


Figura 50 – Fotos de partículas de escória de cobre sem aumento e em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com aumentos de 25X e 180 X.

A escória de aciaria é composta unicamente de partículas angulares, como mostrado na figura 51, com praticamente 98% das partículas maiores que 0,5 mm.

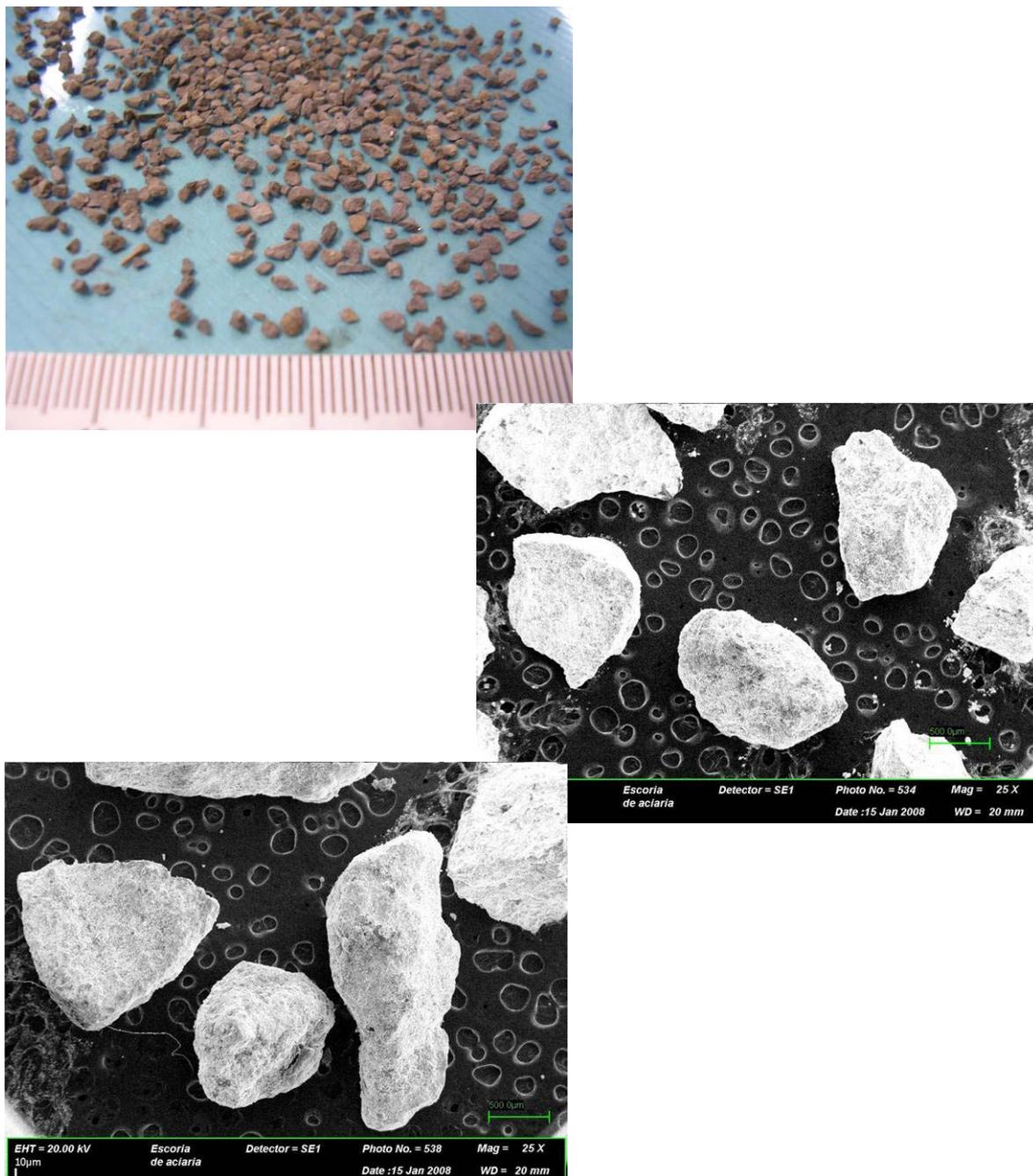


Figura 51 – Fotos de partículas de escória de aciaria sem aumento e em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com aumento de 25X

4.1.2 Dureza das Escórias

Estudo anterior (Fragata [4]) relata durezas das escórias de cobre e aciaria em torno de 6 Mohs. Ensaios de dureza Vickers de baixa carga executados, resultaram em durezas médias de 630 e 700 HV 0,3 para as escórias de aciaria e cobre, respectivamente (figura 52). Estes valores são similares à correlação entre dureza

Mohs e Vickers relatada por Taylor [15] e mostrada na tabela 13. Os valores médios obtidos para as escórias mostraram-se próximos, com maior dispersão para a escória de aciaria.

As indentações obtidas nos ensaios apresentaram razoável simetria, mostradas na figura 53, sem ocorrência de fraturas frágeis relevantes, a exceção de algumas partículas de escória de cobre, as quais apresentaram nucleação de trincas a partir das quinas das indentações. A redução de carga não foi adotada visto o já reduzido tamanho das indentações obtidas. Na relação entre micro-dureza Vickers e dureza Mohs, discutida por Taylor [15], são empregadas cargas ligeiramente menores, de 100 gramas, para medição em córindon, porém com maior aumento para visualização da indentação.

Tabela 13 – Relação entre dureza Vickers e Mohs [15]

| Dureza Mohs | Mineral | HV 0,05 |
|-------------|------------|----------|
| 5 | Apatita | 659 |
| 6 | Ortoclasio | 714 |
| 7 | Quartzo | 480-1260 |

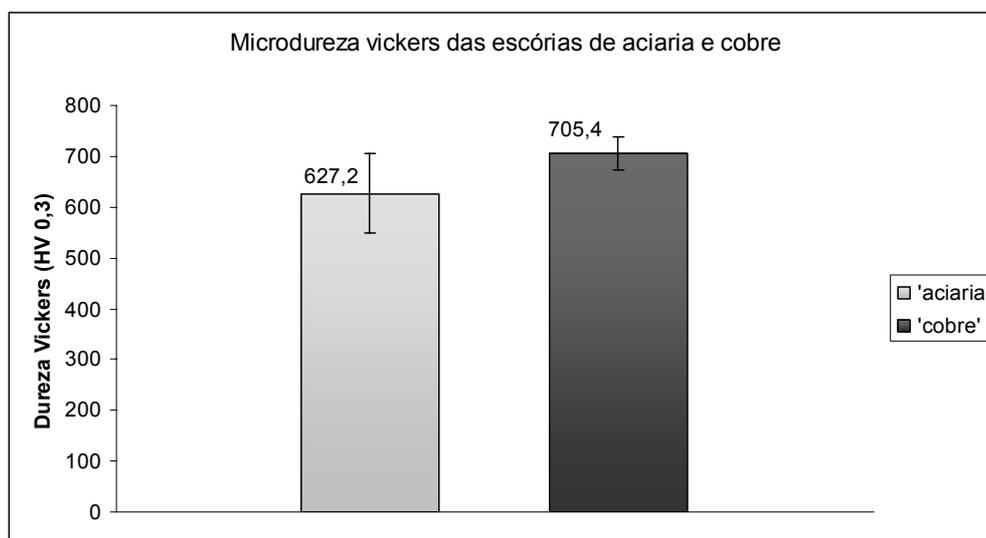


Figura 52 – Dureza vickers com reduzida força, em partículas de escórias de aciaria e cobre

Westbrook [59] chama a atenção para variações nas medidas de micro-dureza Vickers executadas em óxidos e silicatos, dependendo do plano cristalográfico e do teor de umidade no material. Assim apesar de De Waal [60] relatar o uso da micro-

dureza vickers na rápida identificação de membros em determinadas séries de materiais, variações de cristalografia podem alterar as medidas de micro-dureza.

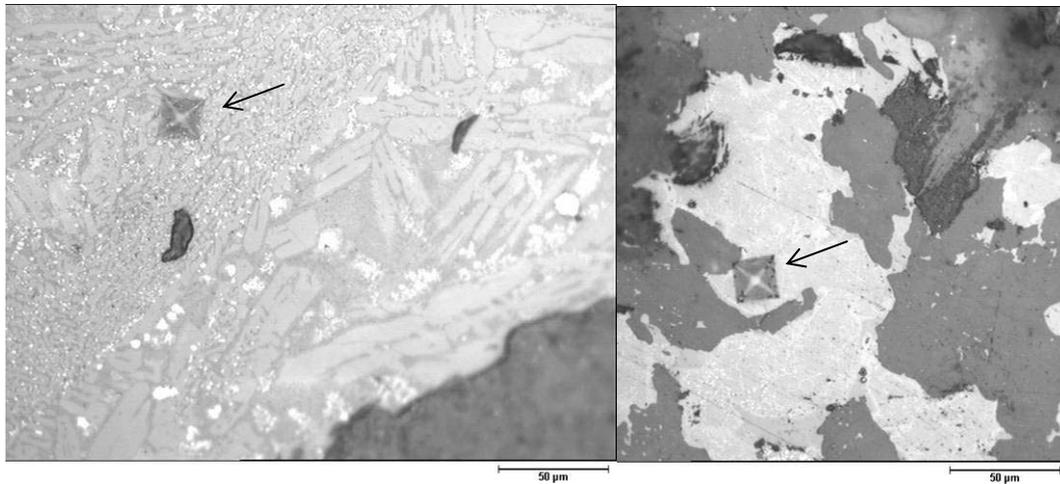


Figura 53 – Fotos das indentações em partículas de escórias de cobre e aciaria

Segundo Munger [12] a fragmentação de partículas duras no impacto com a superfície, durante o jateamento, auxiliaria na limpeza da mesma. As medidas de dureza elevadas obtidas nas escórias podem ser consideradas positivas para uso em jateamento.

4.1.3 Composição Química das Escórias

As análises químicas semi-quantitativas, executadas nas superfícies dos abrasivos mostra uma correlação com as composições químicas conhecidas (Fragata [4], Silva et alii [20], [19], [21]), com elevados teores do elemento cálcio na escória de aciaria (figura 54 e tabela 14) e dos elementos ferro e silício na escória de cobre (figura 55 e tabela 15). O elevado teor de cálcio indica possibilidade de transferência para deste para o substrato, contaminando-o. A adição de água à escória de aciaria, como no jateamento úmido, poderia levar a uma elevação razoável no pH da solução. Segundo Russel [61] e Silva et alii [20] algumas das reações possíveis seriam $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrow \text{Ca}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$ e $\text{MgO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrow \text{Mg}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$.

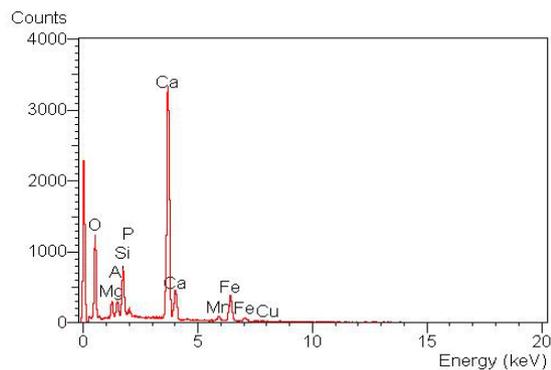


Figura 54 – Espectros de composição química da escória de aciaria obtidos por EDS

Tabela 14 – Composição química da escória de aciaria

| Elemento | Teor Médio (% em peso) | |
|-----------|------------------------|----------|
| | Amostra 1 | Amostra2 |
| O | 54,15 | 54,03 |
| Mg | 0,52 | 1,84 |
| Si | 3,84 | 4,33 |
| P | 0,26 | 0,85 |
| Ca | 35,81 | 27,78 |
| Mn | 0,6 | 1,17 |
| Fe | 4,83 | 8,31 |
| Al | 0 | 1,56 |

Na escória de cobre, os teores de elementos solúveis são reduzidos, a exceção do teor de enxofre detectado, o qual, caso se apresente na forma de sulfatos, poderia tornar-se um contaminante perigoso para o substrato.

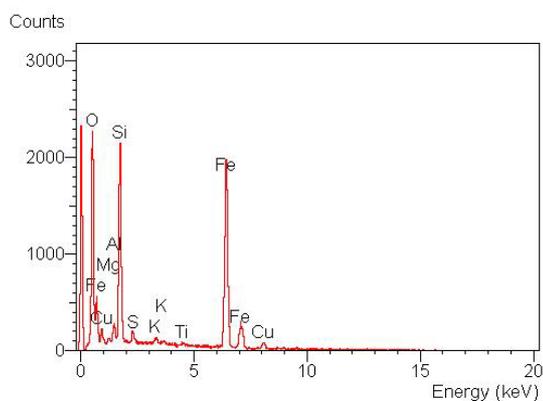


Figura 55 – Espectros de composição química da escória de cobre obtidos por EDS

Tabela 15 – Composição química da escória de cobre

| Elemento | Teor Médio (% em peso) | |
|----------|------------------------|-----------|
| | Amostra 1 | Amostra 2 |
| O | 38,15 | 41,39 |
| Mg | 0,46 | 0 |
| Si | 11,61 | 13,35 |
| K | 0,47 | 0,47 |
| Ca | 0,59 | 0 |
| Ti | 0,52 | 0,22 |
| S | 0,31 | 0,79 |
| Fe | 45,3 | 40,32 |
| Al | 1,89 | 0,71 |
| Cu | 0,71 | 2,65 |

4.1.4 Massa Específica Aparente e Real

A média obtida para a massa específica aparente da escória de cobre em repouso foi de 2,38 kg/dm³, com a escória de aciaria alcançando 1,69 kg/dm³, como mostrado na figura 56. Mediante vibração, houve variação da massa específica aparente de ambas as escórias, com a de cobre alcançando 2,62 kg/dm³ e a de aciaria, 1,89 kg/dm³. Em estudos anteriores de Fragata [4] e Silva et alii [20], foram citados valores entre 1,6 e 2,0 kg/m³ para a escória de aciaria, próximos do obtido neste estudo. Esta característica, porém, é dependente da distribuição granulométrica das partículas (Fragata [4]), muito diferentes no caso das escórias analisadas. Sabe-se que pela conservação de energia, para uma velocidade fixa, maior será a energia potencial de um corpo quanto maior sua massa específica real.

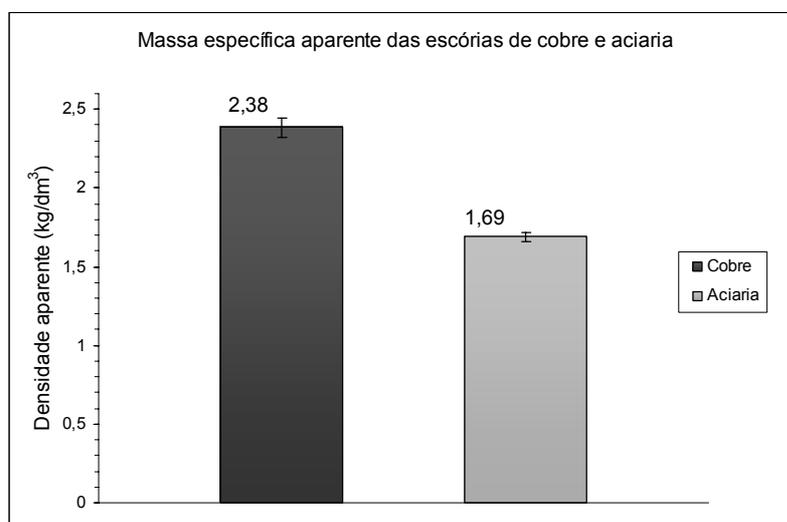


Figura 56 – Massa específica aparente das escórias de cobre e aciaria

A determinação da massa específica real traria mais informações sobre a capacidade destas de gerar deformação no substrato. A média encontrada para massa específica real da escória de cobre foi de $3,61 \text{ kg/dm}^3$, próxima da escória de aciaria, de $3,11 \text{ kg/dm}^3$ (figura 57). Em estudo Ataman [2] relata medidas de $3,8 \text{ kg/dm}^3$ para escória de aciaria, entretanto em suas amostras os teores de ferro eram bem superiores aos deste estudo. Machado [62] relata medidas de $3,3$ a $3,9 \text{ kg/dm}^3$ para escória de cobre.

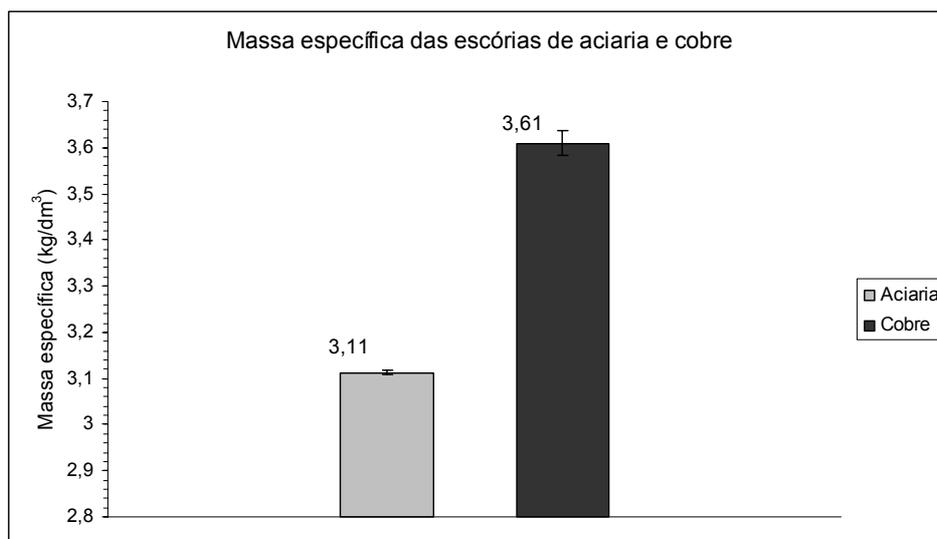


Figura 57 – Massa específica das escórias de aciaria e cobre

4.1.5 Teores de Cloretos nos Extratos Aquosos

Os teores de cloreto medidos a partir de extrato aquoso de escória de cobre mostraram-se bastantes superiores ao da escória de aciaria, como mostrado na tabela 16. Os teores máximos de cloretos em abrasivos para jateamento são por vezes especificados em normas (Petrobrás [48]), visto o efeito danoso da contaminação do substrato, quando da permeação de vapor d'água através de uma película de tinta (Wicks et alii [23]). Ataman [2] relata teores de cloreto de 13 ppm em escória de aciaria, o que não foi confirmado neste estudo. Avaliando o processo siderúrgico, percebe-se o emprego de carvões, minérios, fundentes e ferro-ligas de variadas origens, na obtenção do aço, o que pode explicar variações regionais na composição da escória.

Tabela 16 – Teores de cloreto medidos a partir de extrato aquoso a frio

| Amostras | Teor de cloretos em extrato a frio (mg/L) |
|--|--|
| Água desmineralizada | < 2,00 |
| Extrato aquoso escória de aciaria | 3,86±1,9 |
| Extrato aquoso escória de cobre | 12,95±0,92 |

Outro método de extração muito empregado é o que utiliza água destilada a quente, ou de Mayne [48], na lavagem do abrasivo. Os teores de cloretos obtidos a partir destes extratos, apresentados na tabela 17, foram mais elevados que os obtidos na extração a frio, seguindo a mesma tendência mostrada por Fragata [4]. Isto pode ser devido à maior velocidade de dissolução de sais pela água fervente, o provavelmente teria de ser compensada por longos tempos de imersão em água a temperatura ambiente. Quantitativamente repetiram-se os maiores teores de cloretos na escória de cobre, sendo que relatos anteriores (Fragata [4]), de teores de cloretos na escória de aciaria na ordem de 130 ppm, não se repetiram.

Tabela 17 – Teores de cloreto medidos a partir de extrato aquoso a quente

| Amostras | Teor de cloretos em extrato a quente (mg/L)* |
|--|---|
| Água desmineralizada | < 2,00 |
| Extrato aquoso escória de aciaria | 12,11±10,66 |
| Extrato aquoso escória de cobre | 17,15±2,05 |

4.1.6 Condutividade e pH

Os extratos aquosos da escória de aciaria mostraram-se mais básicos, com pH >12, que os de cobre, por volta de 8 (tabela 18). Isto é relevante, visto que, em algumas situações água é adicionada paralelamente ao jato abrasivo, para diminuição do particulado suspenso (jato úmido), o que pelos resultados obtidos levaria a um pH alcalino na superfície preparada. Além disso, segundo Evans [28], Funke [63] e outros, o conceito de uma película como um filme impermeável aos fluidos e íons do ambiente é algo ultrapassado, podendo ser esperado o acesso de vapor d'água aos substratos, com o decorrer de sua exposição ao ambiente.

Darwin [25] conclui que falhas observadas em revestimentos epóxi a pó (delaminação do substrato) foram causadas por íons hidroxila, que permearam o filme alcançando o substrato, principalmente nos sítios catódicos. No caso de tintas a óleo, um pH elevado na superfície pode causar sua saponificação e conseqüente degradação do revestimento (Munger [1]). Wicks et alii [23] menciona o perigo do uso de produtos saponificáveis, como as alquídicas, sobre chapas zincadas, as quais têm tendência de formar sais básicos quando expostos à umidade. Também menciona a possível formação de células osmóticas no substrato, devido à interação entre íons hidroxila e metais como ferro, etc.

Um pH alcalino nesta magnitude, é passivante para os aços carbono, como citado em Gentil [29], Uhlig [64] e outros. Collazo [65] estudou os efeitos do uso de subproduto da produção da bauxita, de elevado pH, no pré-tratamento para pintura de superfícies ferrosas. Em ensaios de impedância sob polarização catódica, corpos de prova pintados com primer alquídica-fenólica teriam mostrado menor redução de impedância ao longo do tempo.

Tabela 18 – Medidas de pH e condutividade a partir de extrato aquoso a frio dos abrasivos

| Amostras | pH | Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) |
|--|------------------|--|
| Água desmineralizada | 6,82 | 1,04 |
| Extrato aquoso escória de aciaria | 12,25 \pm 0,15 | 2.646,33 \pm 644,39 |
| Extrato aquoso escória de cobre | 8,45 \pm 0,59 | 313,33 \pm 59,91 |

A medida de condutividade média do extrato aquoso da escória de cobre foi de 313,33 $\mu\text{S/cm}$, inferior aos 500 $\mu\text{S/cm}$ citados como limite recomendável em literatura (Fragata [4]) e próximo do limite citado por Ataman [2], de 250 $\mu\text{S/cm}$. Assume-se que menores valores de condutividade em extratos estariam relacionados com menores teores de elementos solúveis (potenciais causadores de células osmóticas na interface película/abrasivo) nos abrasivos.

A condutividade média do extrato de escória de aciaria, de 2646,33 $\mu\text{S/cm}$, mostrou-se bem superior aos limites acima mencionados. Ataman [2] cita medidas de condutividade ainda mais elevadas para extratos de escória de aciaria, na ordem de 8.110 $\mu\text{S/cm}$, enquanto que em outro estudo (Fragata [4]) é mencionada média de

condutividade na ordem de apenas 160 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Esta discrepância pode estar relacionada com a origem das escórias de aciaria e a variabilidade do processo siderúrgico. Entretanto medidas elevadas de condutividade indicariam potencial de transferência destes íons para o substrato preparado, influenciando no desempenho de películas aplicadas.

Ataman [2] mostra elevada redução na condutividade do extrato, para 4.400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, através da pré-lavagem da escória com água natural. Este método poderia ser melhorado, para redução da condutividade a valores aceitáveis.

4.3 Caracterização das Superfícies

4.3.1 Composição Química dos Corpos de Prova

A análise química do aço dos corpos de prova, apresentada na tabela 19, mostra uma composição típica de um aço carbono comum, sem teores residuais relevantes dos elementos cobre, silício, cromo ou níquel, que poderiam de alguma forma influir nas características dos produtos de corrosão formados na superfície do metal. Estudos anteriores relatam a influência de substrato ferroso patinável no desempenho de esquemas de pintura (Pinto et alii [66]), comparando-o com substrato em aço carbono comum.

Tabela 19 – Composição química dos corpos de prova em aço carbono, medidas através de espectrometria óptica (média de três medidas)

| Elemento | C | Si | Mn | P | S | Al | Cu | Cr |
|--------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Teor (%peso) | 0,118 | 0,18 | 0,50 | 0,013 | 0,007 | 0,044 | 0,007 | 0,016 |

4.3.2 Aspecto Visual das Superfícies

As superfícies jateadas com escória de cobre, mostrada na figura 58, apresentaram aspecto metálico, de coloração branco-acinzentado, compatível com o padrão de jateamento Sa 2 ½ e o representado na figura 7. Isso indica que a camada de oxidação formada durante a laminação da chapa foi removida de forma homogênea, expondo o substrato metálico. As superfícies jateadas com escória de aciaria,

apresentaram uma coloração cinza escuro e não homogêneo, com regiões de cor branco e preto, sugerindo presença de materiais estranhos na superfície..

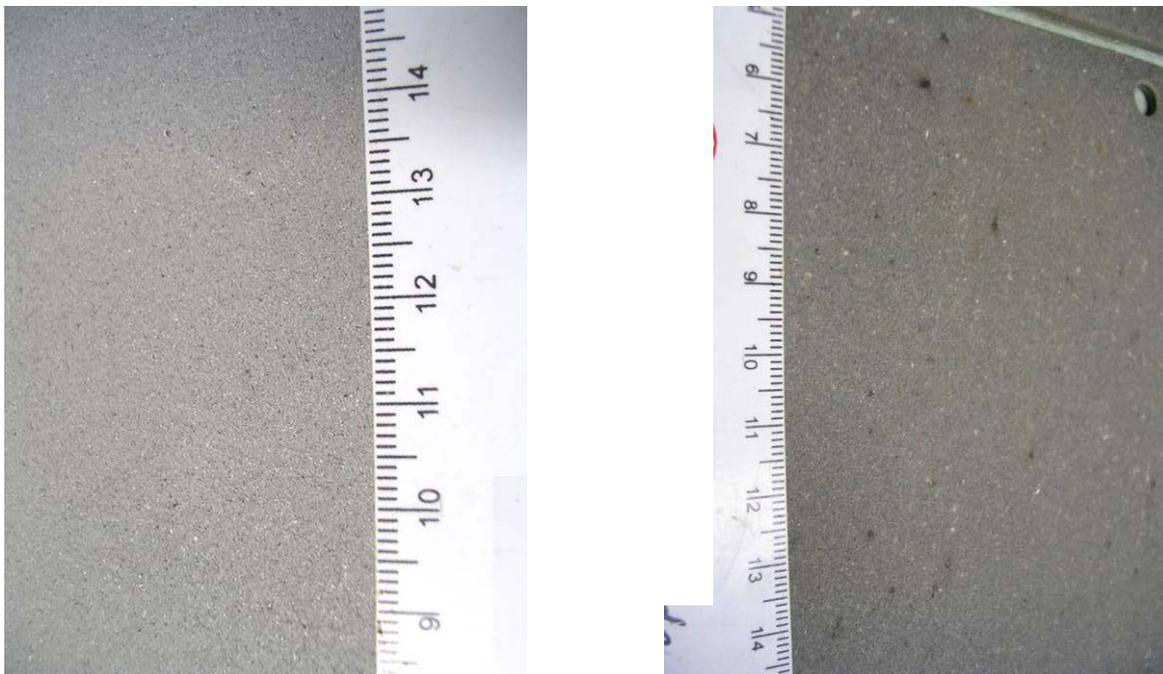


Figura 58 – Aspecto das superfícies jateadas com escórias de cobre (à esquerda) e de aciaria

4.3.3 Teores de Cloretos e Nitratos nas Superfícies Jateadas

Os efeitos maléficos da presença de sais solúveis na interface película/substrato são extensamente relatados na literatura (Munger [1], De la Fuente [3, 27], Fragata [4], Norma SSPC [22], Greenfield et alii [26]). A elevada solubilidade do íon cloreto na água (Russel [61]) o torna especialmente ativo na geração de células osmóticas na interface, assim, sua determinação e controle na preparação de substratos é normalmente enfatizada.

Os teores de cloretos nas superfícies jateadas com escória de aciaria, apresentados na tabela 20, foram levemente inferiores aos obtidos nas superfícies preparadas com escória de cobre. Estes resultados contradizem os obtidos nos extratos a quentes e a frio de ambos os abrasivos, onde os maiores teores de cloretos foram encontrados na escória de cobre.

Mesmo com os teores de cloretos em ambos os abrasivos estando inferiores ao mínimo previsto em normas conhecidas (Petrobrás [48]), esta inversão não foi encontrada em estudo anterior (Fragata [4]). Esta discrepância pode ser devida à retenção de fases menos duras ou pulverulentas da escória de aciaria na superfície, os quais retiveram os íons cloretos ou devido alguma interferência com íons outros na superfície. Apesar de terem sido executadas medidas em corpos de prova antes do jateamento, estes foram provenientes da mesma amostra de chapa, o que não explicaria a diferenciação nos teores.

Importante ressaltar que segundo De la Fuente et alii [3], a eficiência de kits de campo na extração de sais de substratos é variável, podendo alcançar apenas 20% do realmente existente na superfície. A aplicação de correção proporcional nos teores de cloretos medidos, significaria para as alquídicas aplicadas sobre substrato preparado com escória de aciaria e expostos em atmosfera industrial, risco reduzido de falha, segundo Munger [1]. O mesmo seria válido para o epóxi sujeito a serviço de imersão em água doce. O uso de kit's seria apenas justificável para confirmação da presença de cloretos. Fragata [45] emprega a lavagem a quente de corpos de prova metálicos para a determinação de cloretos e sulfatos na superfície, abordagem também efetuada por De la Fuente et alii [3].

Tabela 20 – Teores de cloretos medidos na superfície (sem correção [3])

| Amostras | | Teor de cloretos em extrato das superfícies ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | Teor de nitratos em extrato das superfícies ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) |
|----------------|--------------------|---|---|
| Extrato aquoso | escória de aciaria | < 7 | < 1 |
| Extrato aquoso | escória de cobre | < 1 | < 1 |

Dentro da sensibilidade do teste, os teores de nitratos foram inferiores a 1ppm em ambas as superfícies.

4.3.4 Análise Química das Superfícies

As análises químicas semi-quantitativas das superfícies preparadas com escória de cobre mostraram uma dominância do elemento ferro, com reduzidos teores de

contaminantes, a exceção do elemento silício, provavelmente proveniente do abrasivo (tabela 21). Nas superfícies tratadas com escória de aciaria, foram medidos teores variados e relevantes de outros elementos que não o ferro, como: cálcio, magnésio e silício (tabela 22). Estes resultados indicam que houve uma transferência de elementos presentes no abrasivo para a superfície, o que segundo a literatura (Munger [1], Wicks et alii [23], De la Fuente et alii [27]) pode afetar o desempenho de revestimentos.

Tabela 21 – Composição química das superfícies preparadas com escória de cobre

| Elemento | Teor Médio (% em peso) | | | |
|-----------|------------------------|--------|--------|--------|
| | Área 1 | Área 2 | Área 3 | Área 4 |
| Mg | 0 | 0,44 | 0,29 | 0 |
| Al | 0,37 | 0,33 | 1,31 | 0 |
| Si | 2,64 | 2,39 | 14,81 | 0,71 |
| Ca | 0,37 | 0,45 | 0,87 | 0 |
| Mn | 0,67 | 0,37 | 0,02 | 0,44 |
| S | 0 | 0 | 1,1 | 0 |
| Fe | 95,57 | 95,92 | 79,5 | 98,49 |
| K | 0 | 0 | 1,01 | 0 |
| Ti | 0 | 0 | 0,38 | 0 |

Imagens de superfícies preparadas com escória de cobre, fotografadas em MEV e mostradas na figura 59, com aumentos de 800X e 1500X, mostram uma topografia com aspecto similar à apresentada por Munger [1], com indicação de deformação plástica e geração de superfície rugosa, objetivo de qualquer abrasivo empregado em pintura industrial.

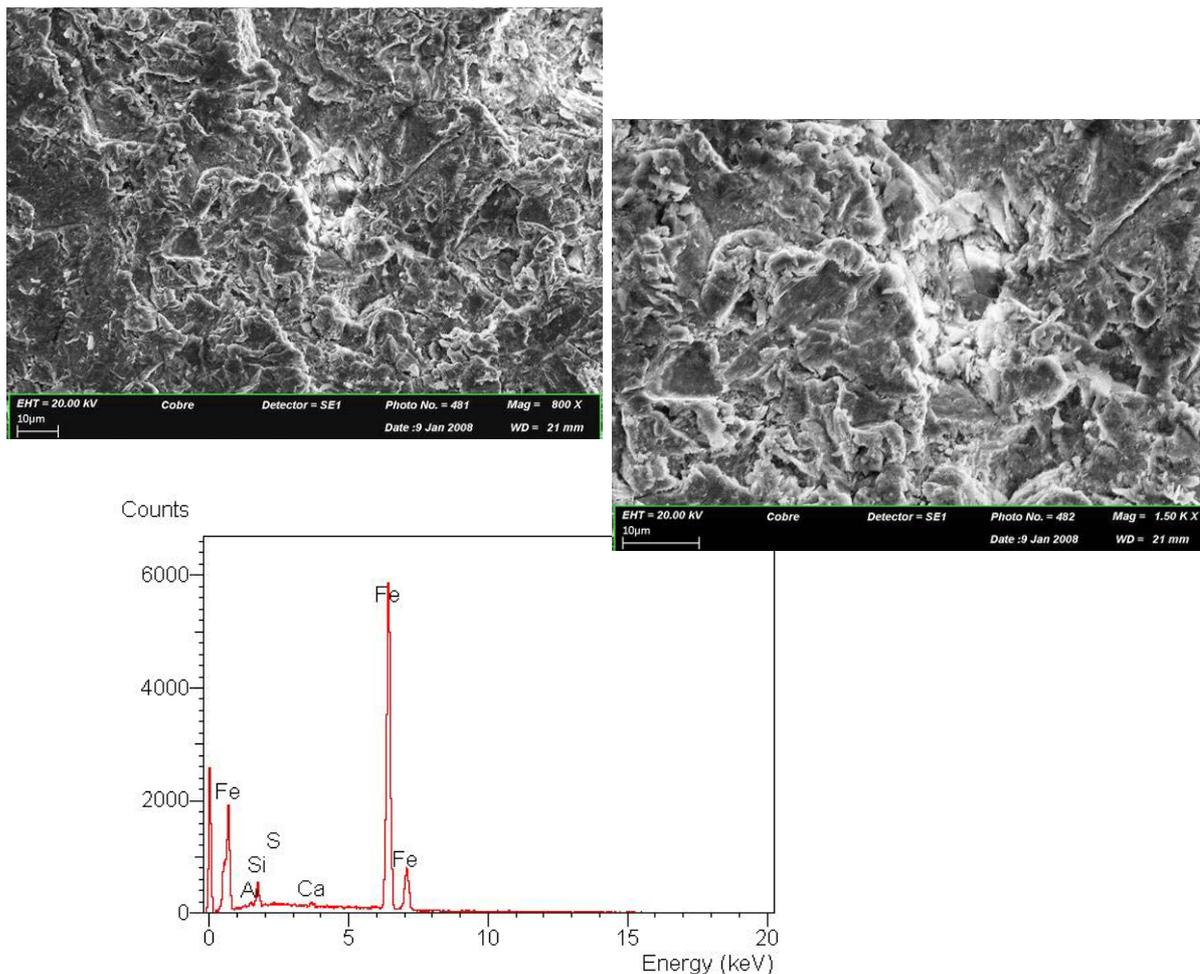


Figura 59 – Foto da superfície jateada com escória de cobre obtidas em MEV, com aumentos de 800x e 1500x e espectros EDS de composição química da superfície

Tabela 22 – Composição química das superfícies preparadas com escória de aciaria

| Elemento | Teor Médio (% em peso) | | | |
|-----------|------------------------|--------|--------|--------|
| | Área 1 | Área 2 | Área 3 | Área 4 |
| Mg | 1,21 | 0,82 | 1,78 | 1,36 |
| O | 0 | 30,86 | 45,38 | 38,15 |
| Al | 0,72 | 0,32 | 0,45 | 0,48 |
| Si | 5,58 | 4,05 | 4,27 | 6,36 |
| P | 0,66 | 0,35 | 0,4 | 0,63 |
| Ca | 28,98 | 18,85 | 24,81 | 29,06 |
| Mn | 1,5 | 1,13 | 1,4 | 1,41 |
| Fe | 61,29 | 43,5 | 21,36 | 22,56 |

Imagens de superfícies preparadas com escória de aciaria, mostradas na figura 60 nos aumentos de 800X e 1500X, também indicam deformação plástica da superfície, mas qualitativamente diferenciada da obtida com escória de cobre. Regiões

esbranquiçadas são claramente visíveis. Medições quantitativas de parâmetros topográficos permitirão uma melhor caracterização destas superfícies.

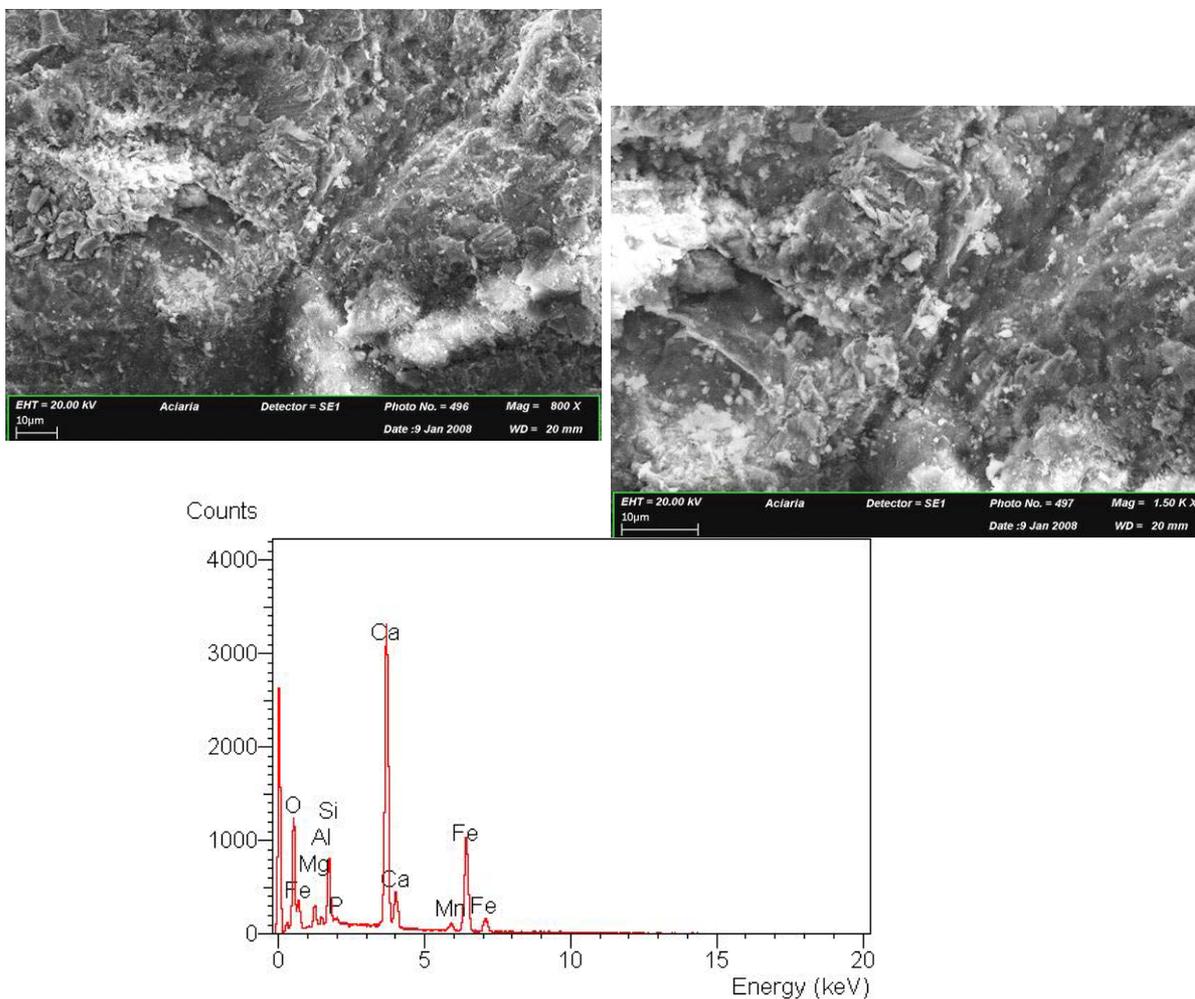


Figura 60 – Foto da superfície jateada com escória de aciaria obtidas em MEV, com aumentos de 800X e 1500X e espectros EDS de composição química da superfície

4.3.5 Caracterização de Topografia Superficial

4.3.5.1 Parâmetros Topográficos

Nos quatro parâmetros topográficos avaliados, as superfícies preparadas com escória de aciaria analisadas apresentaram as maiores médias, como mostrado na figura 61. Estes resultados mostram que, apesar da maior dureza, massa específica e angularidade, a distribuição granulométrica da escória de aciaria, com maior fração

de partículas de dimensões maiores que 1 mm, pode ter sido determinante na geração de topografia rugosa.

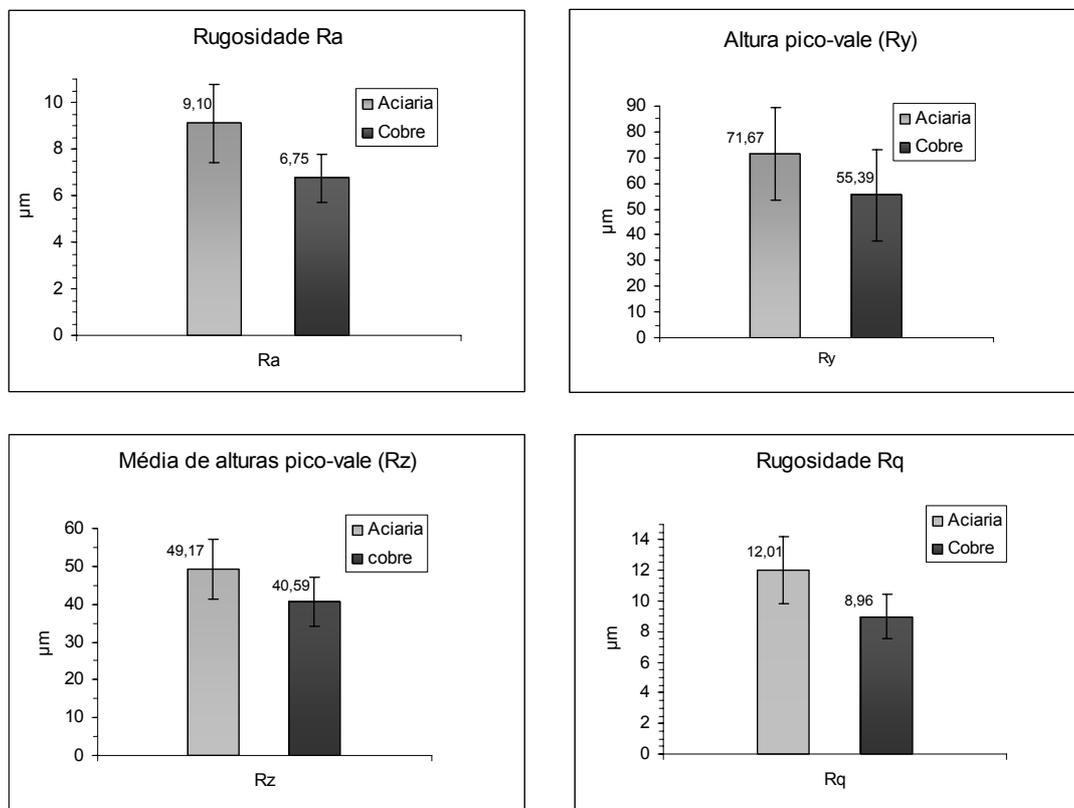


Figura 61 – Parâmetros topográficos das superfícies (Ra, Ry, Rz e Rq) obtidos com rugosímetro

O parâmetro topográfico Rz médio, do substrato preparado com escória de aciaria, alcançou 49,17 µm, contra 40,59 µm para a escória de cobre. Munger [1] mostra que geralmente uma topografia mais rugosa tende a aumentar a aderência de uma película ao substrato, porém, podem ocorrer variações, dependendo do grau de limpeza e do tipo de abrasivo empregado no jateamento. Este cita o exemplo de dois substratos com parâmetros topográficos similares, porém, obtidos com escória de cobre e granalha de aço, com superioridade em aderência de película, para o substrato tratado com escória de cobre. Não é mencionado o uso de granalha oxidada, indicando que outros aspectos de topografia deveriam ser analisados.

Para uma melhor caracterização das superfícies jateadas, parâmetros de topografia das superfícies foram medidos em interferômetro a laser. Os resultados de interferometria, ilustrados nas figuras 62 e 63, mostram um pico máximo (S_y) de 91,56 µm, para a superfície preparada com escória de aciaria, próximo do extremo do parâmetro Ry obtido com rugosímetro. Os parâmetros rugosidade quadrática (S_q)

e média (S_a) alcançaram $15,80 \mu\text{m}$ e $11,69 \mu\text{m}$ respectivamente, próximos das medidas médias obtidas pelo rugosímetro.

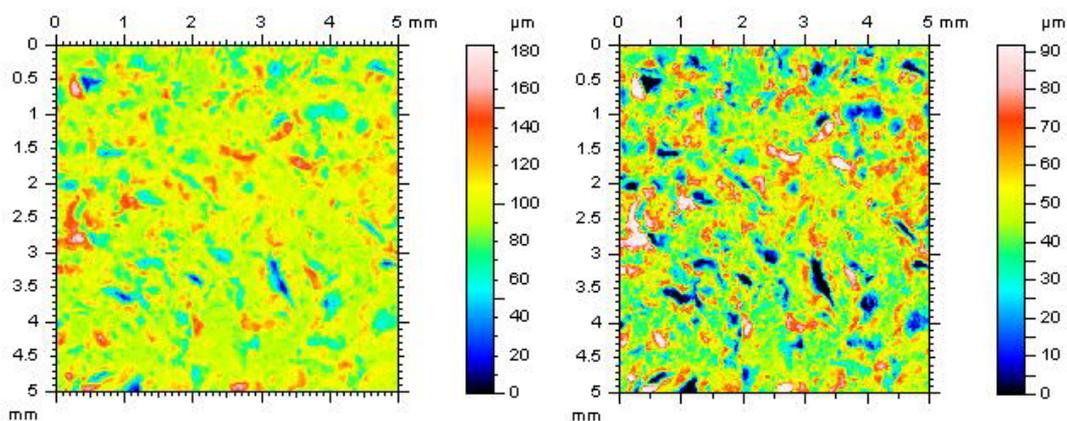


Figura 62 – Vistas planificadas, nivelada e após filtragem 1-99%, do substrato jateado com escória de aciaria.

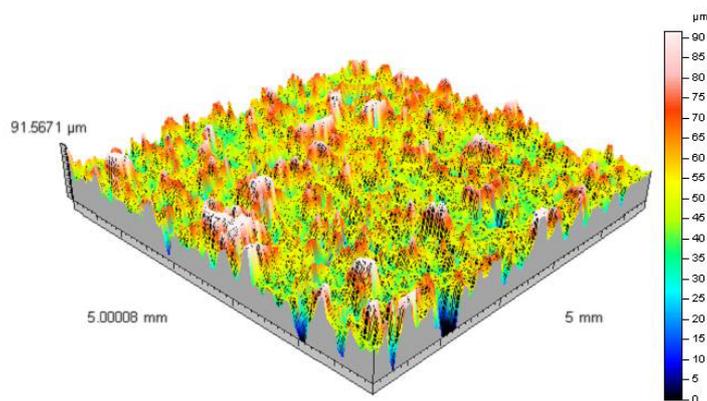


Figura 63 – Vista 3D da superfície jateada com escória de aciaria

Nas superfícies preparadas com escória de cobre, com topografia ilustrada nas figuras 64 e 65, o pico máximo (S_y) registrado alcançou $58,88 \mu\text{m}$, distante do extremo do parâmetro R_y , obtido com rugosímetro. Os parâmetros rugosidade quadrática (S_q) e média (S_a) alcançaram $10,32 \mu\text{m}$ e $7,74 \mu\text{m}$ respectivamente, próximos das medidas médias obtidas pelo rugosímetro. A adoção do filtro de 1-99% nestas leituras pode ter excluído parte da topografia mais saliente, mas esta lida pelo rugosímetro.

Os parâmetros de superfície obtidos no interferômetro confirmam o substrato tratado com escória de aciaria como mais rugoso. Além da distribuição granulométrica, o

aspecto escuro dos substratos tratados com escória de aciaria, pode ter afetado os resultados, visto que induz a uma maior ação durante jateamento, para obtenção do grau de preparação. Como mencionado anteriormente, o aumento do tempo de operação pode elevar a média dos parâmetros topográficos.

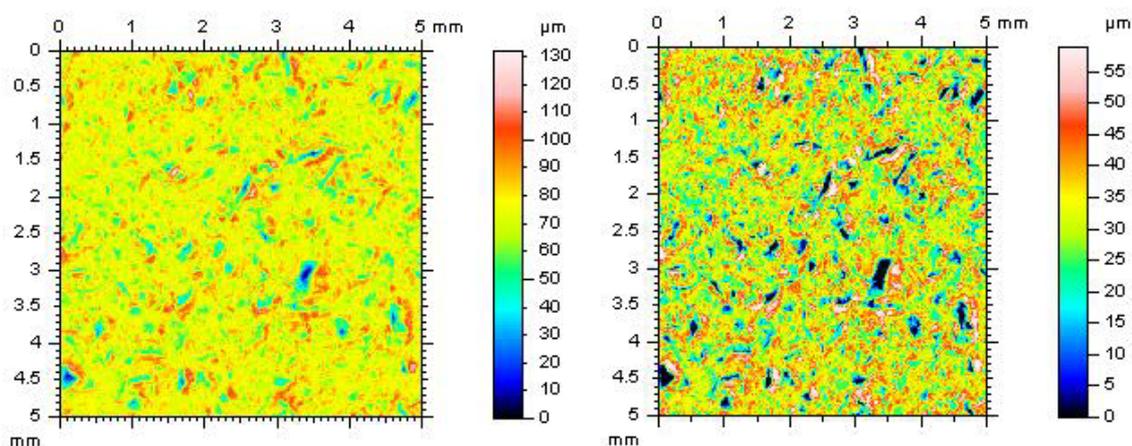


Figura 64 – Vistas planificadas, nivelada e após filtragem 1-99%, do substrato jateado com escória de aciaria.

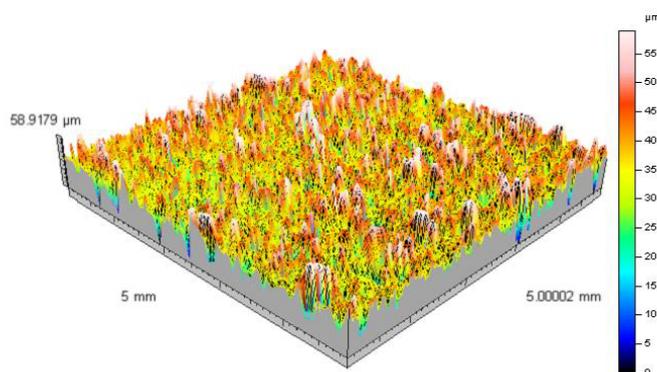


Figura 65 – Vista 3D da superfície jateada com escória de cobre

Comparando-se as vistas 3D obtidas, é possível a visualização de vales e picos pronunciados, no substrato preparado com escória de aciaria. Os resultados obtidos por ambos os métodos confirmam a capacidade da escória de aciaria de desgastar um substrato em aço, gerando uma topografia rugosa. Deve-se verificar o efeito desta topografia no desempenho das películas aplicadas, submetidas aos ensaios acelerados.

4.4 Aderência das Películas ao Substrato

Os corpos de prova preparados com escória de aciaria e escória de cobre e revestidos com produto epóxi, apresentaram aderência grau 5B (tabela 23 e figura 68). Segundo Wicks et alii [23], uma boa aderência do revestimento ao substrato é a chave para sua resistência contra a delaminação e forças osmóticas, daí sua importância. A rugosidade média elevada pode ter influenciado neste aspecto, como mostrado por Munger [1], sem que os elevados teores de cálcio tenham mostrado alguma influência.

Os corpos de prova selecionados para os ensaios de aderência possuíam espessuras médias de película próximas, apresentadas nas figuras 66 e 67, como forma de permitir uma comparação de desempenhos. A magnitude dos desvios padrão nas medidas de espessura pode ser causada pelo emprego de rolo na aplicação do revestimento, porém, não foram verificadas variações na aderência devido a isso.

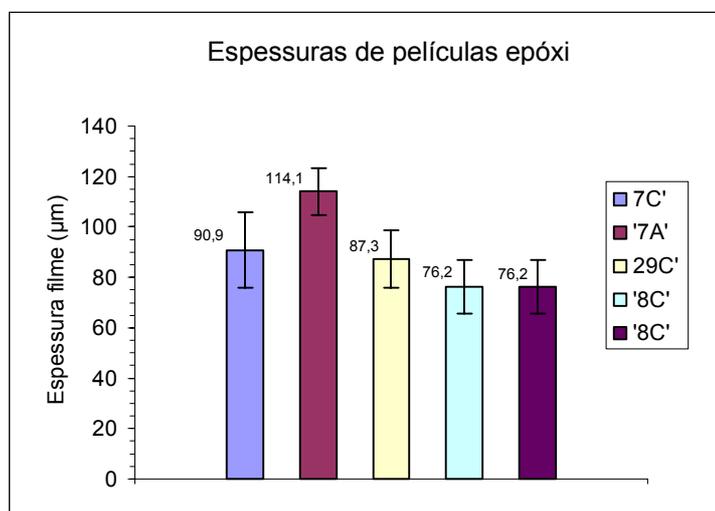


Figura 66 – Espessuras de películas epóxi sobre substrato, por face, preparado com escória de aciaria

Tabela 23 – Grau de aderência das películas epóxi

| Abrasivo | Código corpo de prova | Aderência ASTM D3359 |
|----------|-----------------------|----------------------|
| Cobre | 2C | 5B |
| | 10A e 10C | |
| | 25B | |

| | | | |
|---------|---------|--|----|
| | 33C | | |
| | 7C e 7A | | |
| Aciaria | 8C | | 5B |
| | 29C | | |

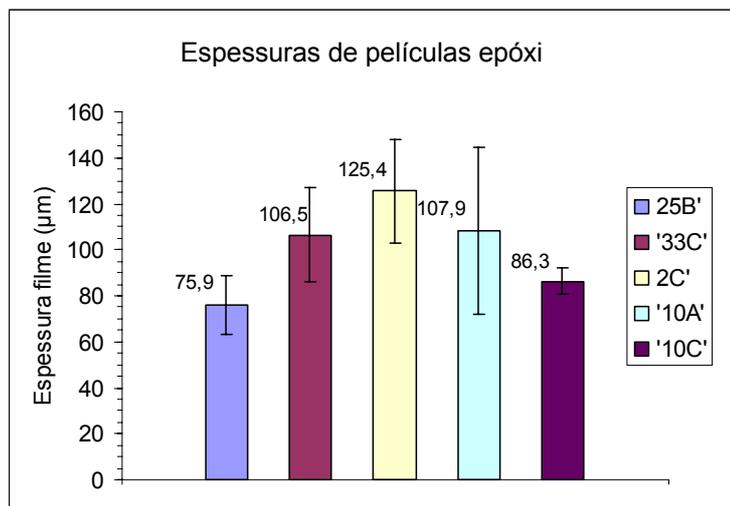


Figura 67 – Espessuras de películas epóxi sobre substrato, por face, preparado com escória de cobre

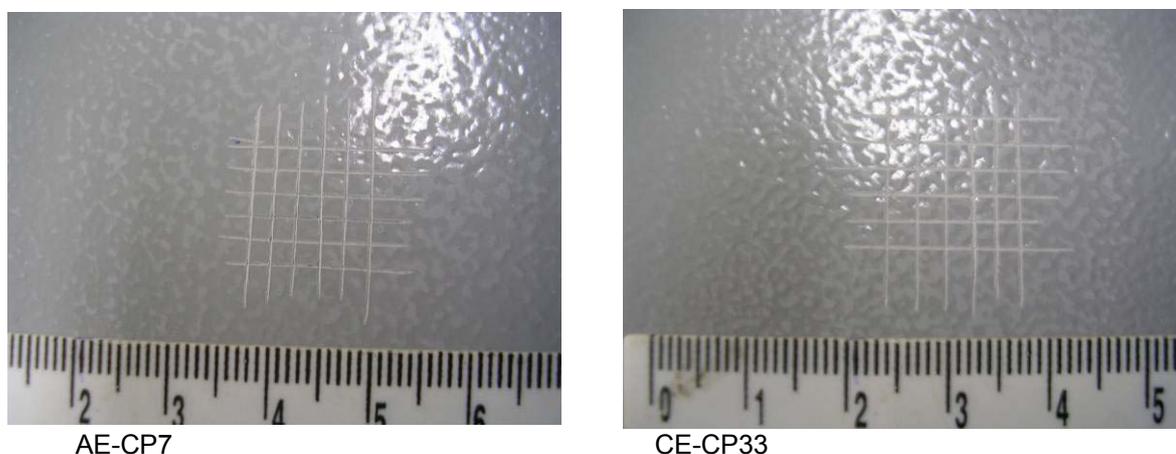


Figura 68– Aspecto visual da aderência de película sobre substrato preparado com escória de cobre (à direita) e aciaria

Nos corpos de prova revestidos com tinta alquídica, não se repetiu o comportamento dos epóxis. As superfícies preparadas com escória de cobre mostraram aderência satisfatória para tinta alquídica (igual ou maior que 3B) porém, nas superfícies preparadas com escória de aciaria, os resultados de aderência do filme ao substrato mostraram-se abaixo do normalmente esperado para um revestimento novo, como mostrado na tabela 24 e figura 71. Diferentes espessuras médias de revestimento

entre grupos de corpos de prova não é aparentemente a causa deste resultado (figuras 69 e 70).

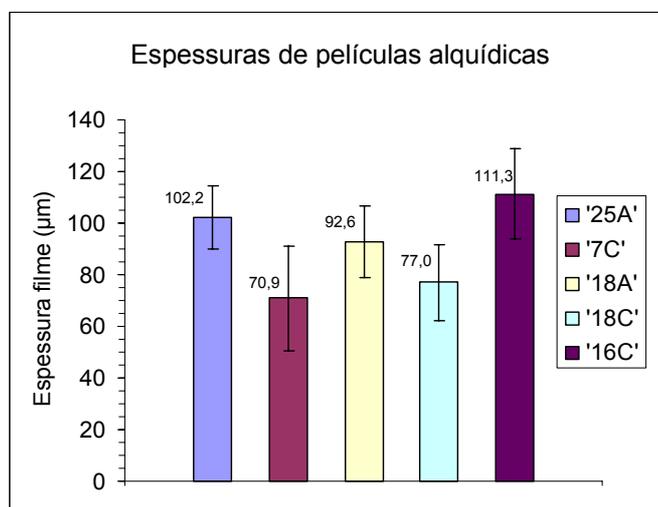


Figura 69 – Espessuras de películas alquídicas sobre substrato, por face, preparado com escória de aciaria

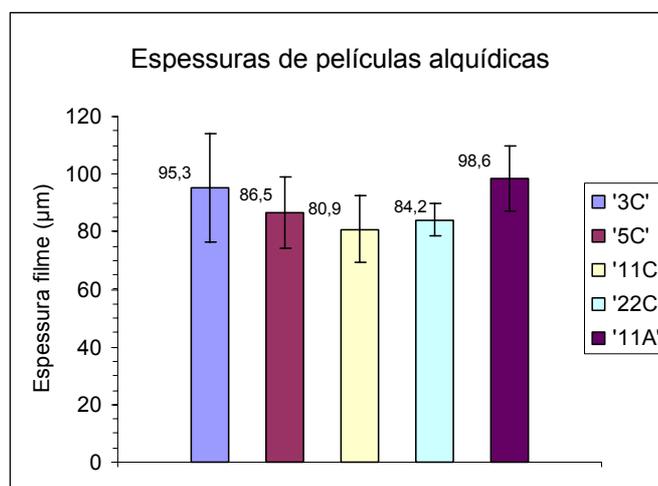


Figura 70 – Espessuras de películas alquídicas sobre substrato, por face, preparado com escória de cobre

A presença de cálcio em elevados teores no substrato pode ser a causa deste desvio, visto que um pH alcalino pode afetar produtos saponificáveis, como as alquídicas (Munger [1], Wicks et alii [23], Wicks [24]).

Tabela 24 – Grau de aderência das películas alquídicas

| Abrasivo | Código corpo de prova | Aderência ASTM D3359 |
|----------|-----------------------|----------------------|
| Cobre | 3C | 3B |
| | 5C | |
| | 11C e 11A | |
| | 22C | |
| Aciaria | 7C | 0B |
| | 16C | 1B |
| | 18C e 18A | |
| | 25A | |
| | | |

Atualmente empregam-se instrumentos pneumáticos, em lugar da fita adesiva, na medição de aderência de películas ao substrato. A adoção deste método, quantitativo, permitiria uma melhor comparação dos resultados.

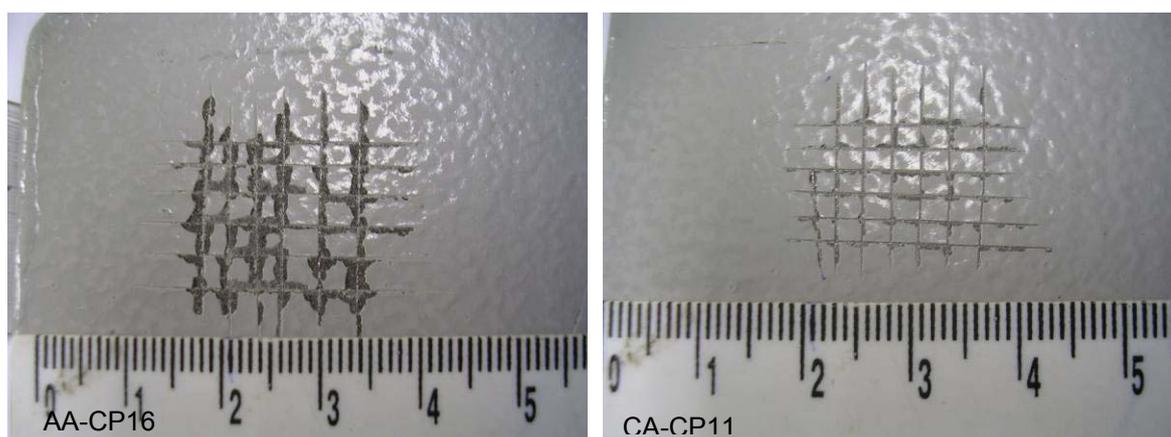


Figura 71 – Aspecto visual da aderência de películas sobre substrato preparado com escória de aciaria (à esquerda) e de cobre.

4.5 Desempenho das Películas nos Ensaios Acelerados

4.5.1 Imersão em Água Destilada

4.5.1.1 Desempenho das Películas Epóxi

Após 564 horas de imersão em água destilada a 45°C, as películas de epóxi aplicadas sobre substratos preparados com escória de cobre (CE), não apresentaram empolamento visível ou áreas com indicação de corrosão. Isto se repetiu nos quatro corpos de prova. As películas epóxi aplicadas sobre substratos preparados com escória de aciaria (AE), apresentaram bolhas de reduzidas dimensões (8D) e generalizadas sobre as superfícies, também se repetindo nos

quatro corpos de prova ensaiados. O resumo dos resultados é apresentado na tabela 25, com fotos de alguns corpos de prova apresentados na figura 74.

A presença, em maiores teores, dos elementos com cálcio e cloro na superfície tratada com escória de aciaria, aliada à imersão em água destilada pode explicar o surgimento destas bolhas. Greenfield et alii [26] classificam a formação de bolhas de empolamento em osmótica, anódica e catódica, sendo a primeira causada pela presença de sais solúveis na interface película/substrato. Em imersão, o vapor de água permeia a película e alcançando a interface, solubiliza os sais presentes, gerando-se duas soluções com diferentes pressões osmóticas, que passam a ser separada pela película (esta uma membrana semipermeável). Quanto maior a concentração de sais no substrato, menor a pressão osmótica desta solução, levando a aceleração da difusão de água a partir da solução.

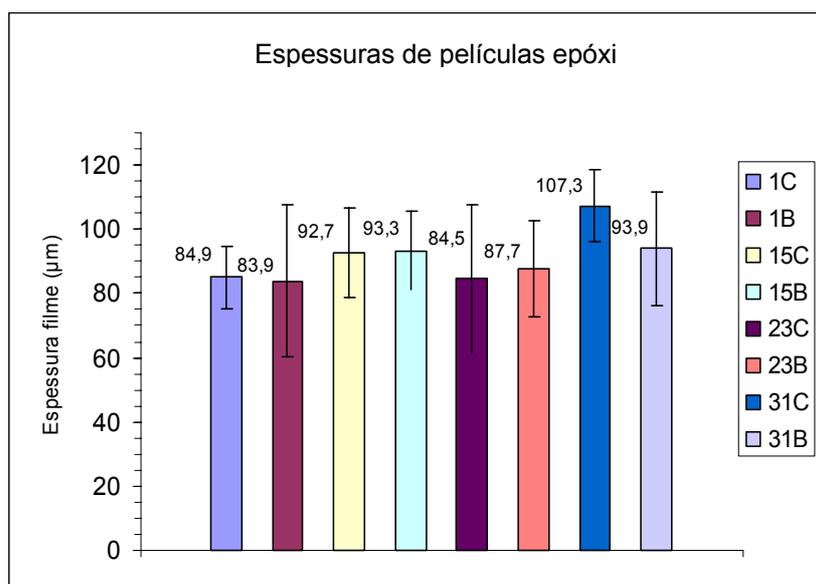


Figura 72 – Espessuras de películas epóxi sobre substrato, por face, preparado com escória de cobre

Greenfield et alii [26] mostram também uma tendência crescente de absorção de água por uma película imersa, independente da presença de contaminantes no substrato, à medida que se reduz a concentração de sais na solução de imersão. Em água destilada, esta absorção seria contínua, ao contrário de soluções salinas, onde um comportamento assintótico seria verificado. Assim a imersão de uma película com sais na interface com um substrato em uma solução com reduzida concentração de sais, levaria a um máximo de pressão osmótica.

Espessuras de películas diferenciadas podem influir nos resultados de permeação, porém, neste ensaio as médias e desvios padrão das espessuras são próximos (figuras 72 e 73). O efeito do elevado perfil topográfico dos substratos preparados com escória de aciaria, levando a baixa espessura em regiões localizadas nos picos do perfil, não pode ser avaliado.

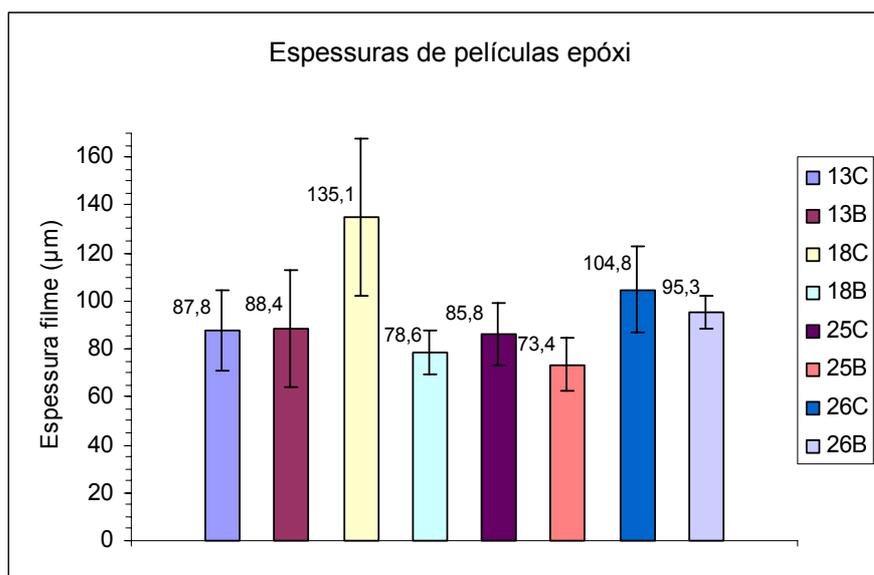


Figura 73 – Espessuras de películas epóxi, por face, sobre substrato preparado com escória de cobre

Tabela 25 - Grau de empolamento e corrosão das películas epóxi

| Abrasivo | Código corpo de prova | Empolamento ASTM D714 | Corrosão ASTM D610 |
|----------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| Cobre | 1 | 10 | 10 |
| | 15 | | |
| | 23 | | |
| | 31 | | |
| Aciaria | 13 | 8 Denso | 10 |
| | 18 | | |
| | 25 | | |
| | 26 | | |

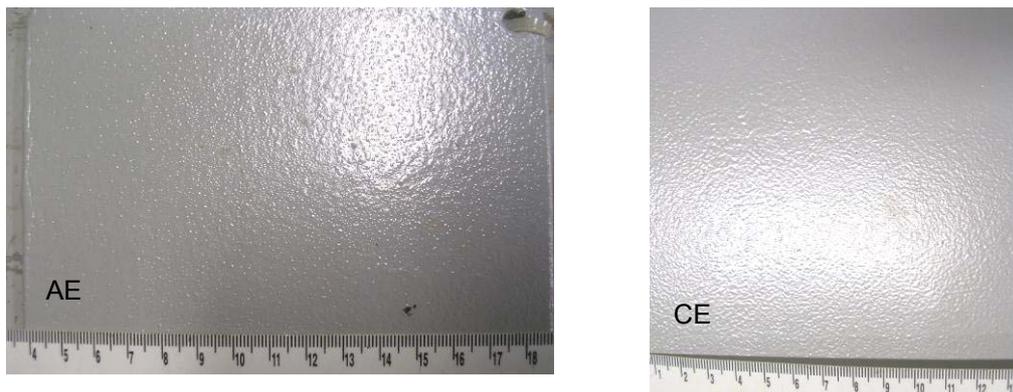


Figura 74 – Aspecto visual das películas epóxi (aciaria à esquerda) após imersão em água destilada

A temperatura da solução, acima da ambiente, funciona com um acelerador, visto ser conhecida sua ação excitadora na difusão de íons (Russel [61]). Este efeito é mais crítico em aplicações de imersão, sendo mostrado através da redução relevante na temperatura de trabalho máxima de revestimentos em geral quando imersos, como mostrado por Munger [1].

4.5.1.2 Desempenho das Películas Alquídicas

Após 168 horas de imersão em água destilada a 45°C, as películas alquídicas, aplicadas sobre substratos preparados com escória de cobre (CE), apresentaram bolhas de dimensões medianas (6D) e generalizadas sobre as superfícies, porém, sem indicação de corrosão. Isto se repetiu nos quatro corpos de prova (espessuras de película mostradas na figura 76). As películas alquídicas aplicadas sobre substratos preparados com escória de aciaria (AE), apresentaram bolhas de dimensões medianas (6D), generalizadas, e grandes (2D), esparsas, também, sem indicação de corrosão. Isto foi verificado nos quatro corpos de prova ensaiados (espessuras de película mostradas na figura 75). O resumo dos resultados é apresentado na tabela 26, com fotos de alguns corpos de prova apresentados na figura 77.

A perfuração das bolhas de maiores dimensões, mostrou que estas continham solução e eram originárias da interface película/substrato, este sem indicação de corrosão. O surgimento destas bolhas maiores nas películas alquídicas aplicadas sobre substrato preparado com escória de aciaria, pode ser explicado pelos mesmos fatores citados cima para o caso do epóxi. No caso das alquídicas, sua menor

aderência ao substrato e maior permeabilidade (Munger [1]) são críticos para combate das pressões de bolhas que podem alcançar 4000 kPa, segundo Greenfield et alii [26]. O pH alcalino da superfície preparada com escória de aciaria, e os conseqüentes íons OH^- presentes, podem também provocar a saponificação do revestimento, reduzindo sua aderência.

Segundo Sangaj et alii [67], vários atributos são responsáveis pelo grau de permeação de água e íons por uma película, sendo complexa a avaliação da influência individual de cada um. Como generalização, pode-se dizer que a capacidade de barreira de uma película é dependente de:

- a) certo grau de polaridade da cadeia do polímero;
- b) elevada rigidez da cadeia;
- d) inércia química à espécie permeante;
- e) certa coesão da cadeia;
- f) temperatura de transição vítrea elevada (maior que a temperatura de serviço);
- g) elevada densidade de empacotamento devido ao grau de ordem, cristalinidade e orientação da cadeia.

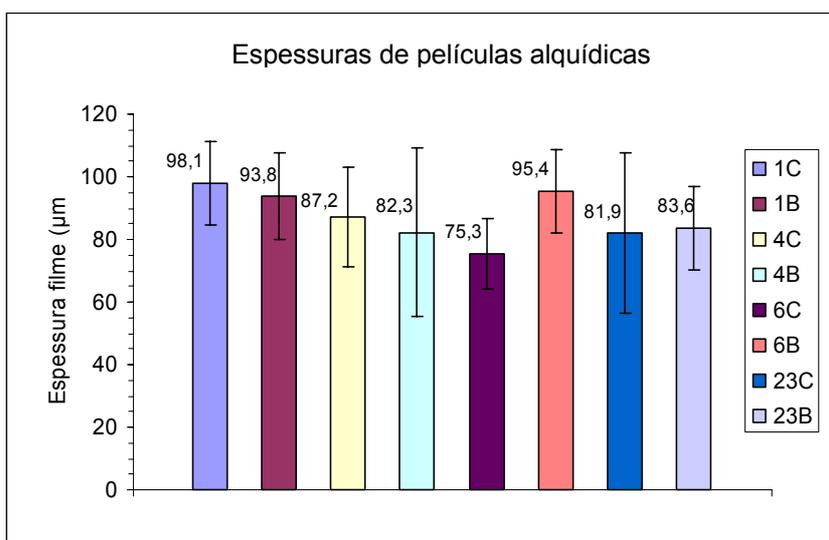


Figura 75 – Espessuras de películas alquídicas, por face, sobre substrato preparado com escória de aciaria

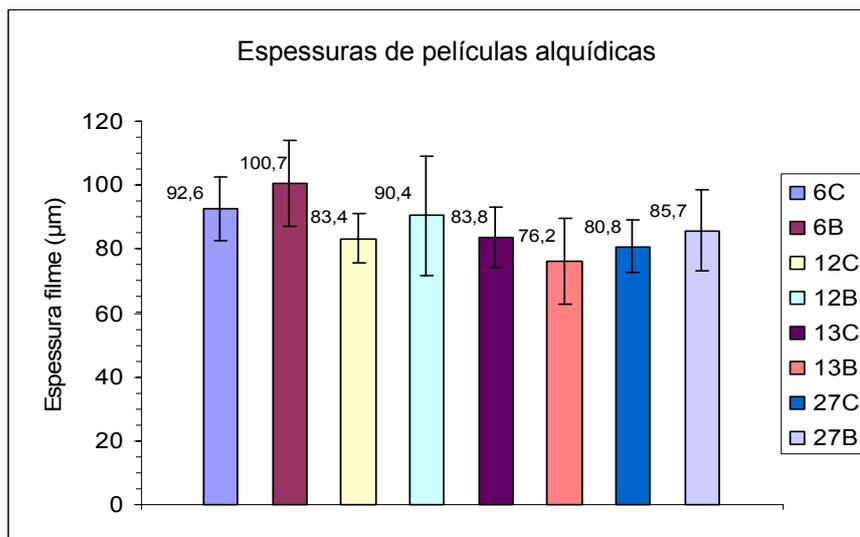


Figura 76 – Espessuras de películas alquídicas, por face, sobre substrato preparado com escória de cobre

Tabela 26 - Grau de empolamento e corrosão das películas alquídicas

| Abrasivo | Código corpo de prova | Empolamento ASTM D714 | Corrosão ASTM D610 |
|----------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| Cobre | 6 | 6 Denso | 10 |
| | 12 | | |
| | 13 | | |
| | 27 | | |
| Aciaria | 1 | 2 Denso | 10 |
| | 4 | | |
| | 6 | | |
| | 23 | | |



Figura 77 – Aspecto visual dos corpos de prova com películas alquídicas sobre substrato jateado com escória de aciaria (à esquerda) e cobre

Apesar de alguns dos itens acima variarem bastante de acordo com o produto, conforme mostrado por Sangaj et alii [67], são conhecidos a maior dureza, rigidez e inércia química dos epóxis em relação às alquídicas (Munger [1]).

Greenfield et alii [26] e Bierwagen et alii [68] relacionam a impedância de uma película como definitiva na capacidade de proteção de substratos imersos. Bierwagen et alii [68] mostram em estudo uma variação de resistividade de camadas alquídica de $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ para $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ em 15 semanas de imersão em água do mar a temperatura ambiente. Para os epóxis, uma resistividade de $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ manteve-se por 60 semanas. Sangaj et alii [67] também comentam sobre o efeito do grau de polimerização (ligação cruzada entre radicais ativos) na permeação por uma película, indicando ser necessário um elevado grau de polimerização, para que seja possível limitar-se a permeação pelo vapor de água, grau este difícil de ser atingido por exemplo, por uma resina alquídica longa em óleo. No caso de resinas de base amina ou fenólica, de grau de polimerização mais elevado, seria possível obter-se reduzidos valores de permeação.

4.5.2 Exposição à Névoa salina

4.5.2.1 Desempenho das Películas Alquídicas

Após 228 horas de exposição à névoa salina a 40°C , as películas alquídicas aplicadas sobre substratos preparados com escória de cobre (CE), não apresentaram empolamento visível, a exceção das proximidades dos riscos artificiais. Isto se repetiu nos cinco corpos de prova (espessura de película mostradas na figura 79). A corrosão limitou-se a área dos riscos, com avanços localizados de até 6,2 mm.

As películas alquídicas aplicadas sobre substratos preparados com escória de aciaria (AE), apresentaram bolhas de dimensões medianas (4D) e generalizadas sobre as superfícies, sendo isto verificado nos cinco corpos de prova ensaiados (espessuras de películas mostradas na figura 78). A corrosão também se limitou à área dos riscos, porém, com avanços localizados de até 4,3mm, inferiores às películas aplicadas sobre escória de cobre. O resumo dos resultados é apresentado na tabela 27, com fotos de alguns corpos de prova apresentados na figura 80..

O ensaio de névoa não implica na imersão em uma solução, porém, a umidade no interior da câmara é elevada, visto que era visível a condensação nas superfícies dos corpos de prova. É razoável se supor que exista um filme contínuo e microscópico sobre as superfícies, capaz de permear a película. Nestas condições a solução de névoa salina é mais concentrada em sais que a destilada, porém, mesmo assim houve formação de bolhas na película preparada com escória de aciaria. Novamente a reduzida aderência ao substrato das películas alquídicas preparadas com escória de aciaria, pode ser o fator determinante do aparecimento destas bolhas. Houve neste aspecto, um comportamento similar ao ensaio de imersão em água destilada.

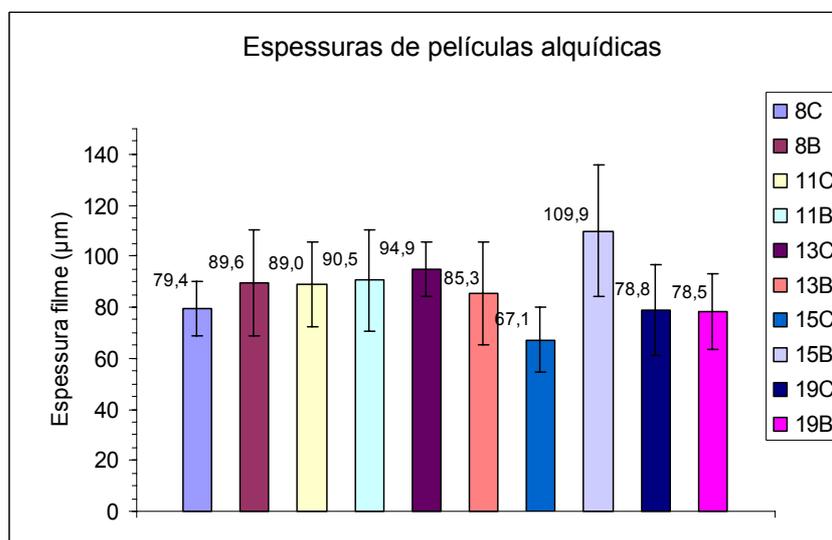


Figura 78 – Espessuras de películas alquídicas, por face, sobre substrato preparados com escória de aciaria

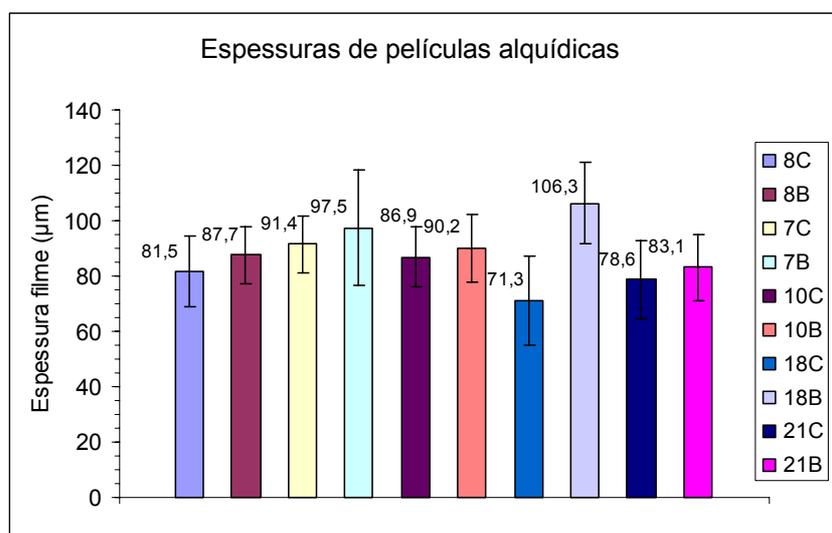


Figura 79 – Espessuras de películas alquídicas, por face, sobre substrato preparados com escória de cobre

Tabela 27 - Grau de empolamento e corrosão das películas alquídicas

| Abrasivo | Código corpo de prova | Empolamento ASTM D714 | Corrosão ASTM D610 |
|----------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| Cobre | 7 | 8 Pouco | 10 |
| | 8 | | |
| | 10 | | |
| | 18 | | |
| | 21 | | |
| Aciaria | 8 | 4 Denso | 10 |
| | 11 | | |
| | 13 | | |
| | 15 | | |
| | 19 | | |

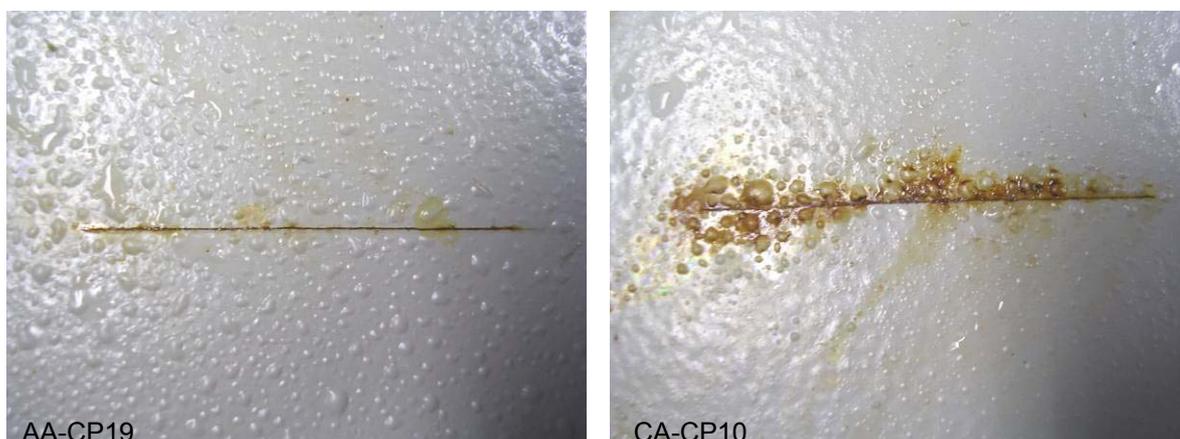


Figura 80– Aspecto visual dos corpos de prova com películas alquídicas sobre substrato jateado com escória de aciaria (à esquerda) e cobre

Interessante notar, que apesar dos resultados próximos, sem delaminação visível a partir dos riscos, os avanços máximos de corrosão foram menores nas superfícies tratadas com escória de aciaria. É possível que o pH mais elevado nestas superfícies tenha contribuído para uma passivação do substrato, compensando pela sua menor aderência. Estudos práticos mostraram avanços de corrosão, em superfícies preparadas com escória de aciaria, similares aos ocorridos em substratos preparados com escória de cobre, após 1 ano de exposição em atmosfera de coqueria de siderúrgica (Caser [5]).

4.5.2.2 Desempenho das Películas Epóxi

Após 504 horas de exposição à névoa salina a 40°C, as películas epóxi aplicadas sobre substratos preparados com escória de cobre (CE), não apresentaram empolamento visível, a exceção das proximidades dos riscos artificiais. Isto se repetiu nos cinco corpos de prova (espessuras de películas mostradas na figura 81). O avanço de corrosão no risco limitou-se aos riscos, com avanços localizados máximos de 10,9 mm.

As películas epóxi aplicadas sobre substratos preparados com escória de aciaria (AE), não apresentaram empolamento visível, a exceção das proximidades dos riscos artificiais. Isto se repetiu nos cinco corpos de prova (espessura de película na mostradas na figura 82). O avanço de corrosão também se limitou à área dos riscos, alcançando máximo local de 7 mm. O resumo dos resultados é apresentado na tabela 28, com fotos de alguns corpos de prova apresentados na figura 83.

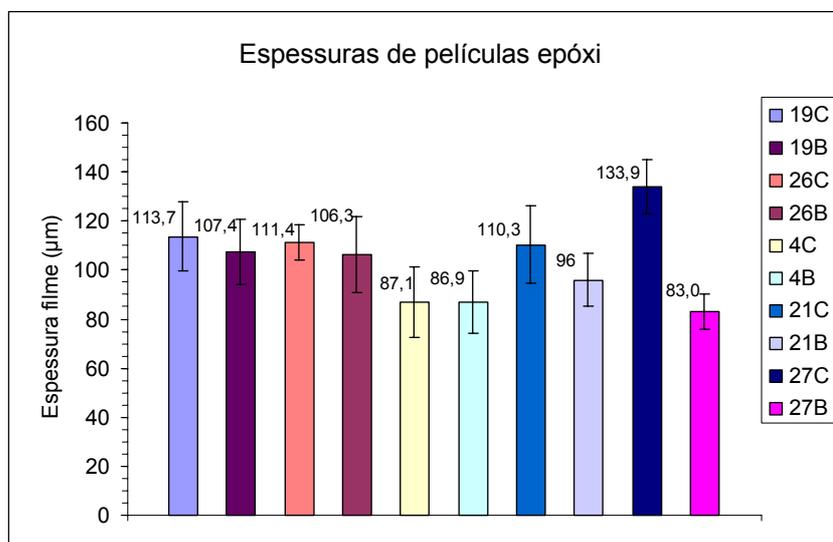


Figura 81 – Espeçuras de películas epóxi, por face, sobre substrato preparado com escória de cobre

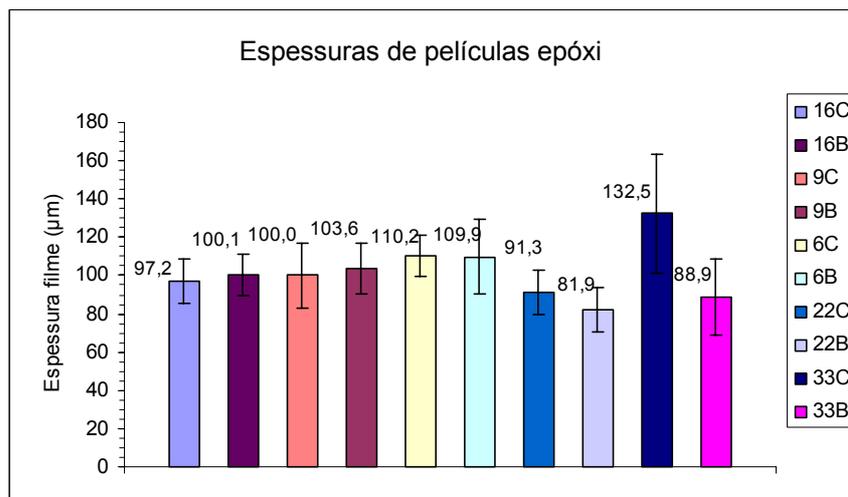


Figura 82 – Espessuras de películas epóxi, por face, sobre substrato preparado com escória de aciaria

Tabela 28 – Graus de empolamento e corrosão das películas epóxi

| Abrasivo | Código corpo de prova | Aderência ASTM D3359 | Empolamento ASTM D714 | Corrosão ASTM D610 |
|----------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| Cobre | 4 | 5B | | |
| | 19 | 4B | | |
| | 21 | 5B | | |
| | 26 | 4B | | |
| | 27 | - | | |
| Aciaria | 6 | 2B | 10 | 10 |
| | 9 | 4B | | |
| | 16 | 4B | | |
| | 22 | 4B | | |
| | 33 | - | | |

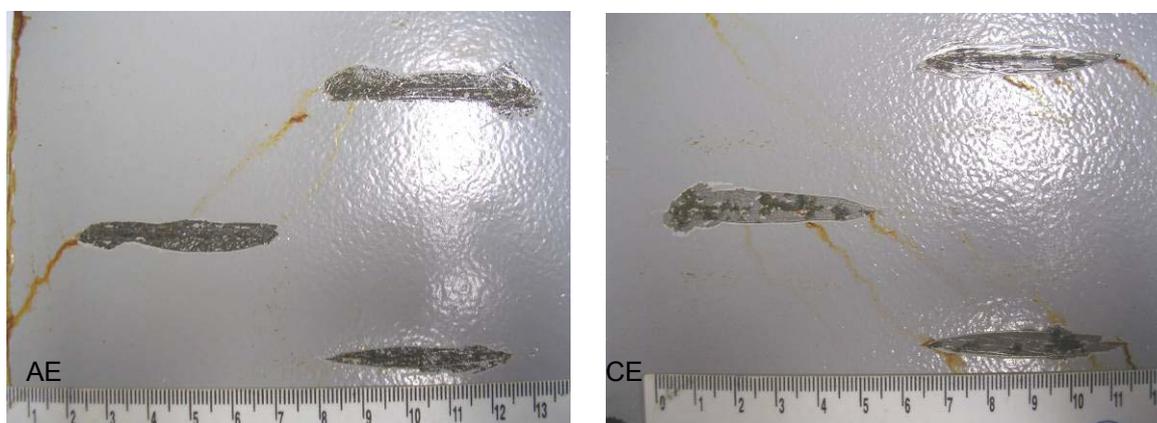


Figura 83 – Aspecto visual dos corpos de prova com películas epóxi sobre substrato jateado com escória de aciaria (à esquerda) e cobre

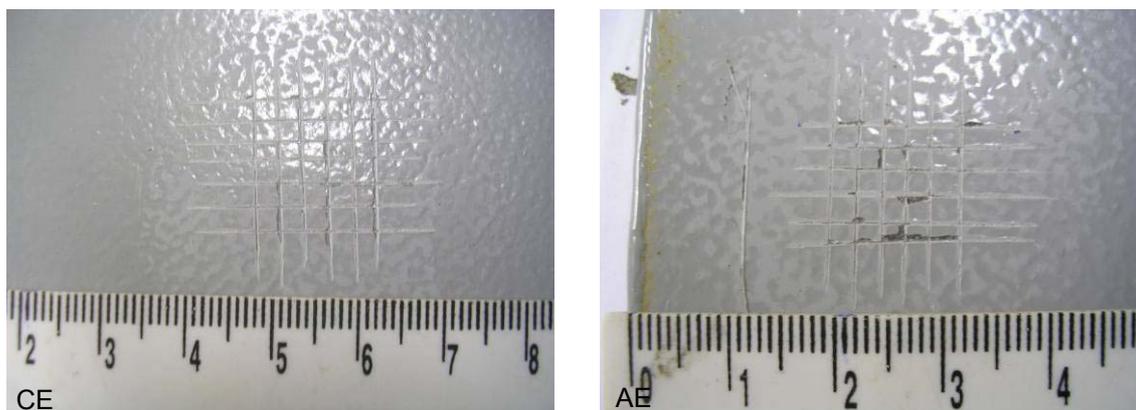


Figura 84 – Aspecto visual dos ensaios de aderência nas películas epóxi sobre substrato jateado com escória de cobre (à esquerda) e aciaria

Nos revestimento epóxis em névoa salina, foi verificada apenas leve redução nos valores de aderência de película, como mostrado na tabela 28 e figura 84. Não se verificou a formação de bolhas na película, sendo isto devido provavelmente a maior concentração de sais na solução, com redução na pressão osmótica aliada a maior aderência ao substrato. Byrnes [69] e outros relatam a maior resistência dos produtos epóxi frente à ambientes alcalinos que as tintas alquídicas.

Da mesma forma os avanços máximos de corrosão foram menores nas superfícies tratadas com escória de aciaria.

4.5.3 Descolamento Catódico

Após 80 horas de polarização catódica a um potencial catódico de 2,0V frente ao eletrodo de Ag-AgCl-1M e em célula específica (figura 85), o corpo de prova CP-11C com superfície preparada com escória de aciaria, apresentou severo empolamento da película epóxi (espessura de $75,1 \pm 11,4 \mu\text{m}$), com bolhas de grandes dimensões ($\varnothing 1-6\text{mm}$), com elevada densidade em torno dos riscos artificiais (figura 87).



Figura 85 – Célula para ensaio de descolamento catódico

Nos CP's 21B (espessura de $88,7 \pm 11,1 \mu\text{m}$) e 27B (espessura de $92,4 \pm 13,9 \mu\text{m}$), ocorreram apenas bolhas esparsas ($\varnothing 1\text{-}2\text{mm}$), principalmente em torno dos riscos. Todos os três apresentaram aderência grau 5B após ensaio, sem delaminação visível da película nos riscos em X. Um quarto CP, 21C (espessura de $113,9 \pm 13,7 \mu\text{m}$), polarizado desta vez a 3,5 V por 24 horas, similar ao adotado por Li et alii [42], apresentou apenas bolhas esparsas, sem delaminação visível.

Entre as superfícies preparadas com escória de cobre, o CP-11B apresentou bolhas esporádicas ($\varnothing 1\text{-}2\text{mm}$) na película epóxi (espessura de $74,6 \pm 12,1 \mu\text{m}$), porém, com elevada densidade em torno dos riscos artificiais. Um segundo corpo de prova, CP-20B (espessura de película de $84,4 \pm 16,6 \mu\text{m}$), apresentou apenas bolhas esporádicas em torno dos riscos (figura 86). Todos os dois CP's apresentaram aderência grau 5B após ensaio, sem delaminação visível da película nos riscos em X. Um terceiro CP, 20C (espessura de película de $121,5 \pm 10,3 \mu\text{m}$), polarizado desta vez a 3,5 V por 24 horas, similar ao adotado por Li et alii [42], apresentou apenas bolhas esparsas, sem delaminação visível.

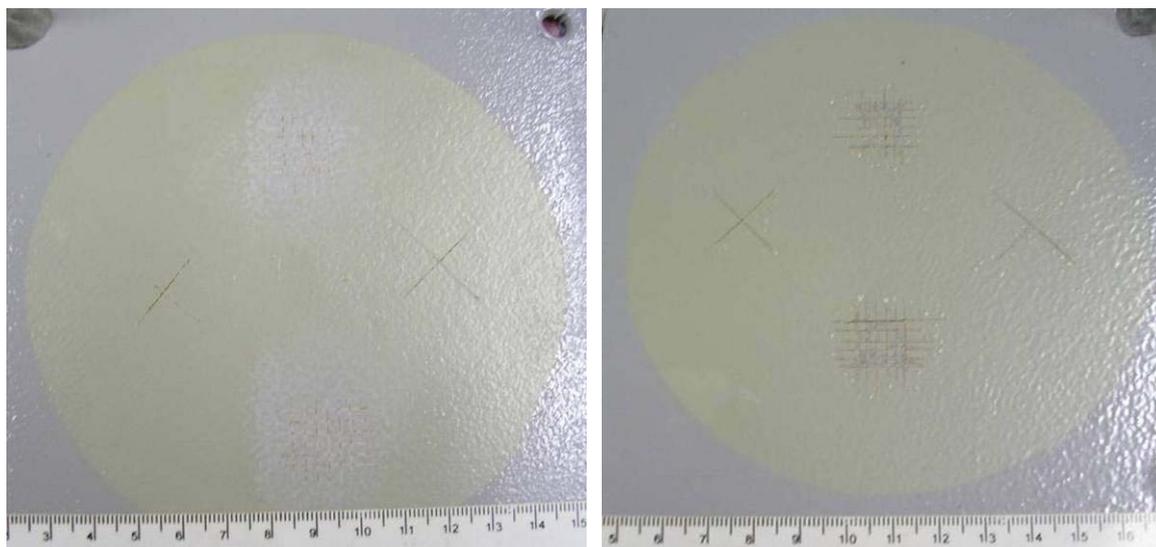


Figura 86 – Aspecto visual dos CP's 20B, à esquerda e 11B (cobre)

Segundo Steinsmo et alii [53], a formação de bolhas ao redor de defeitos artificiais é comum em películas de reduzida espessura (150-200 μm), sob polarização catódica. Darwin et alii [25] mencionam sobre a possibilidade dos íons hidroxila reduzirem a tensão superficial do eletrólito, promovendo o molhamento do substrato e delaminação do revestimento a partir de um defeito. Provavelmente a formação de pilhas locais, com mecanismo de eletroendosse (esquemático por Munger [1]), seja o causador destas bolhas.

Byrnes [69] explica que para cada 100 mV de polarização catódica, ocorre aumento de uma ordem de magnitude na concentração de íons OH^- em um sistema, provocando elevação do pH na interface película/substrato, alcançando magnitude de 13 e comprometendo a aderência de muitos revestimentos, principalmente os com mecanismo de segundo grau, ou polar. A ausência de delaminação visível ou de redução de aderência dos CP's preparados tanto com escória de cobre como com aciaria, pode ser devido à curta duração do ensaio, mesmo ao potencial de 3,5V (Li et alii [42]).

Ensaio sob potenciais mais anódicos, entre 0,85 e 1,55V (eletrodo de referência de hidrogênio), são mencionados por Murray [35], porém, estes deveriam ser aplicados por períodos ainda mais longos. A sistemática: determinação de corrente anódica

em risco→polarização catódica→nova determinação de corrente anódica, proposta por Li et alii [42], poderia fornecer dados quantitativos sobre a delaminação da película.

O maior empolamento verificado do CP-11C (aciaria), é provavelmente devido à sua espessura de película média, menor do grupo, e a elevada topografia das superfícies preparadas com escória de aciaria, verificado na medição de rugosidade. Regiões de reduzida espessura nos picos devem ter reduzido à resistência à permeação de água.

Nos CP's com espessura de película média superior, os comportamentos foram similares entre os substratos preparados com ambas as escórias. Apesar de Collazo [65] indicar que, películas aplicadas sobre substratos alcalinos imersos em solução de 5% NaCl e sob polarização catódica galvanostática, apresentarem menor redução de impedância ao longo do tempo e potenciais mais catódicos que substratos neutros, não foi verificado melhor desempenho das películas aplicadas sobre substrato preparado com escória de aciaria.

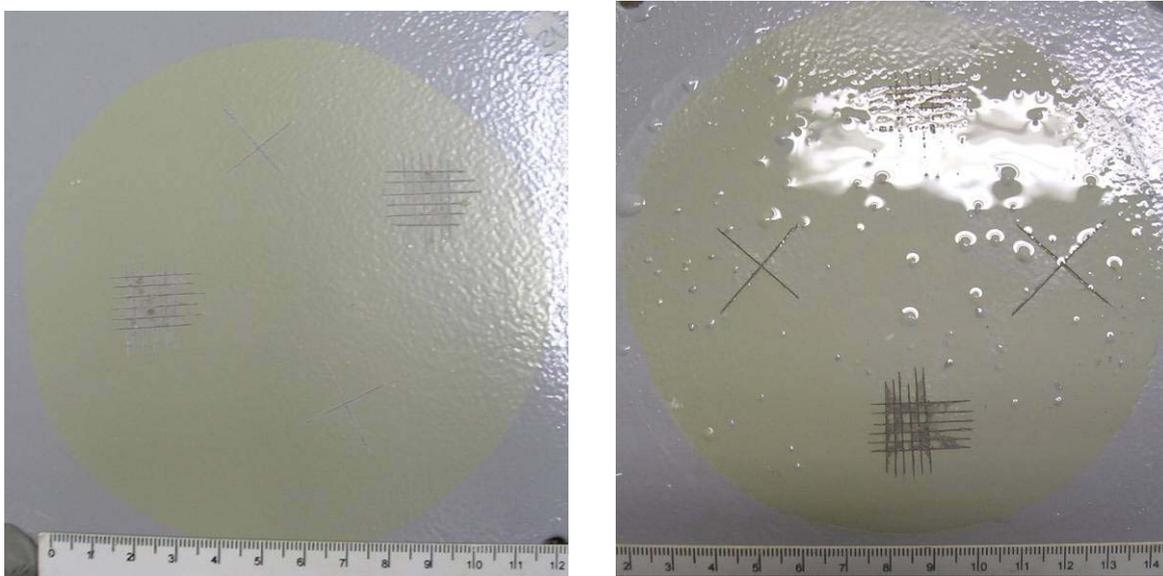


Figura 87 – Aspecto visual dos CP's 21B, à esquerda e 11C (aciaria)

5 CONCLUSÕES

A escória de aciaria analisada foi capaz de remover camada intacta de carepa de laminação, gerando uma topografia rugosa em superfície de aço. Características como dureza, massa específica, distribuição granulométrica, com maior fração de partículas retidas nas malhas de maiores dimensões e angularidade das partículas, favoreceram estes resultados.

Os parâmetros de topografia medidos nos substratos preparados com escória de aciaria, tanto por interferometria como com rugosímetro, mostraram um perfil de superfície com picos elevados. Ajustes na distribuição granulométrica podem ser necessários para aplicação de películas de espessura reduzidas.

Os teores de cálcio, magnésio e cloretos presentes na escória de aciaria foram transferidos para os substratos jateados, impactando na aderência de películas alquídicas aplicadas, mas com reduzido efeito nos epóxis. Os teores de cloretos medidos na escória de aciaria mostraram-se inferiores ao da escória de cobre, porém, houve maior transferência destes para o substrato jateado com escória de aciaria. O elevado teor de particulado solúvel nesta escória, evidenciado pela elevada condutividade dos extratos aquosos, e sua transferência para o substrato, pode ter facilitado a retenção de cloretos. Este efeito pode ser reduzido pela lavagem do abrasivo.

Os ensaios acelerados de imersão e névoa salina mostraram forte empolamento das películas alquídicas aplicadas sobre substrato preparado com escória de aciaria. Um pH elevado na superfície e conseqüente saponificação da resina seria a causa mais provável. Entretanto este mesmo substrato alcalino pode ter influenciado no menor avanço de corrosão a partir de riscos artificiais na película. Nos epóxis houve similaridade de desempenho quanto ao empolamento e aderência das películas, com mesma tendência de menor avanço de corrosão a partir dos riscos para os substratos tratados com escória de aciaria, indicando real possibilidade de uso para os epóxis.

O ensaio de descolamento catódico não mostrou maior susceptibilidade das películas epóxi sobre substrato preparado com escória de aciaria, para empolamento e delaminação, para espessuras de películas maiores que 85 μ m. A ocorrência de forte empolamento em CP's de menor espessura de película pode estar relacionado com uma maior sensibilidade deste ensaio, aos efeitos do elevado perfil topográfico.

6 SUGESTÕES

Apesar do ensaio com fita adesiva ser ainda empregado na avaliação de aderência de películas, o uso de instrumento pneumático, permitiria a obtenção de dados quantitativos de aderência, como mostrado por Ferreira et alii [30].

A finalização dos ajustes no módulo de impedância do potenciostato PG-19 e no analisador de resposta em frequência, permitindo o uso da técnica de impedância eletroquímica em películas novas e envelhecidas, permitirá a medição de características de película como: capacitância do filme, capacitância de dupla camada, resistência de polarização, etc. substituindo os padrões visuais de empolamento e corrosão.

Testes de jateamento com outras distribuições granulométricas de escória de aciaria, possibilitariam a obtenção de uma topografia superficial menos rugosa, principalmente no parâmetro R_y .

A adição de elementos para estabilização de cálcio e magnésio presentes na escória, poderia permitir a redução de seu pH e solubilidade. Lavagens sucessivas poderiam na escória tem potencial de reduzir a condutividade dos extratos de escória de aciaria, como proposto por Ataman [2].

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MUNGER, C. G. "Corrosion Prevention by Protective Coatings". 2° edição, Houston, NACE, 1999.
- [2] ATAMAN, N. "Utilization of Industrial Wastes of Turkey as Abrasive in Surface Preparation Technologies". Turkey, School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, 2005.
- [3] DE LA FUENTE, D., OTERO, E., CHICO, B., MORCILLO, M. "Painting Over Soluble Salts: Field Extraction of Soluble Salts from Corrosion Products of Steel". Progress in Organic Coatings, volume 54, 2005.
- [4] FRAGATA, F. L. "Estudo de Escória de Aciaria". Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, relatório ACME-715, 1998.
- [5] CASER, G. C. "Uso de Escória de Aciaria como Abrasivo de Jateamento em Pintura Industrial". Brasil, Companhia Siderúrgica de Tubarão, 2007.
- [6] NUNES, N. V. "Pintura Industrial Aplicada". 1° edição, Rio de Janeiro, Maity Comunicação, 1990.
- [7] ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA EDITORES LTDA, Brasil, Companhia Melhoramentos, volumes 2,4 e 10, 1977.
- [8] FONTANA, M. G. "Corrosion Engineering". 3° edição, McGraw-Hill, EUA, 1987.
- [9] POURBAIX, M. "Lições de Corrosão Electroquímica". 3° edição, Bruxelas, Cebelcor, 1987.
- [10] NUNES, L.P. "Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva". 2° edição, Interciência, Rio de Janeiro, 1998.

[11] PLASTER, H. J. "A Tribute to Benjamin Chew Tilghman". The Manx Impact and Surface Treatment Company.

[12] MUNGER, C.G. "Physical Aspects of Coating Applications". Materials Performance, outubro, 1989.

[13] MIKLI, V., KÄERDI, H., KULU, P., BESTERCI, M. "Characterization of Powder Particle Morphology". Estonian Academy Sciences Engineering Proceedings, 2001.

[14] NORMA PETROBRÁS: N9-1991: "Tratamento de Superfícies de Aço com Jato Abrasivo e Hidrojateamento".

[15] TAYLOR, W. E. "Correlation of the Mohs's Scale of Hardness with the Vickers' s Hardness Numbers". Mineralogical Magazine, volume 28, 1949.

[16] NILSEN, B., HOLZHÄUSER, J., RALEIGH, P., DAHL, F. "Abrasive Testing for Rock and Soils". Tunnels & Tunnelling International, abril, 2006.

[17] CASTRO, H., VICENTIN, G., RIBEIRO, P.C., MENDONÇA, I.C.T. "Perfil Respiratório em Trabalhadores Expostos à Sílica Livre no Estado do Rio de Janeiro". Pulmão RJ, volume 13, nº 2, 2004.

[18] DÁVILA, D. F. L., ARIAS, V., FALCÓN, R. C. "La Valoración de las Escorias Metalúrgicas como Recursos Industriales". Revista del Instituto de Investigación FIGMMG, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, volume 7, nº 13, 2004.

[19] CERTIFICADO DE QUALIDADE DE ESCÓRIA GRANULADA - CARAÍBA METAIS.

[20] SILVA, E, A.,SIQUEIRA, M. S., FIGUEIREDO, G. W., SILVA JÚNIOR, E. A. "Manual Básico de Pavimentação com Utilização de Escória de Aciaria LD nas Camadas de Sub-base, Base e em Misturas Asfálticas a Quente". Consulpavi Projetos e Consultoria Ltda, novembro, 2007.

[21] Análise química executada pelo Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, 1994.

[22] STEEL STRUCTURES PAINTING COUNCIL: SSPC-SP12-1995: "Surface Preparation and Cleaning of Steel and Other Hard Materials by High and Ultrahigh Pressure Water Jetting Prior to Recoating".

[23] WICKS JÚNIOR, Z. W., JONES, F. N., PAPPAS, S. P. "Organic Coatings Science and Technology". 2ª edição, EUA, Wiley-Interscience, 1998.

[24] WICKS JÚNIOR, Z. W. "Principles of Formulating Corrosion Control Protective Coatings : Corrosion Control by Coatings", 1ª edição, EUA, Science Press, 1979.

[25] DARWIN, A., SCANTLEBURY, J. D. "The Behaviour of Epoxy Powder Coatings on Mild Steel under Alkali Conditions". The Journal of Corrosion Science and Engineering, agosto, 1999.

[26] GREENFIELD, D. SCANTLEBURY, D. "The Protective Action of Organic Coatings on Steel: A Review". The Journal of Corrosion Science and Engineering, volume 3, artigo 5, agosto, 2000.

[27] DE LA FUENTE, D., SIMANCAS, J., MORCILLO, M. "Effect of Variable Amounts of Rust at the Steel/Paint Interface on the Behaviour of Anticorrosive Paint Systems". Progress in Organic Coatings, volume 46, 2003.

[28] EVANS, U.R. "The Corrosion and Oxidation of Metals". 1ª edição, Grã Bretanha, Britain, Butler & Tanner Ltd, 1960.

[29] GENTIL, V. "Corrosão". 3ª edição, Rio de Janeiro, LTC, 1996.

[30] FERREIRA, M., CAMARGO, S. S. C., BARBOSA, B. M., GOMES, R. V. B., LACHTERMACHER, M. G., QUINTELA, J. "Propriedades Mecânicas de Epóxis Utilizadas no Recobrimento Interno de Oleodutos e Gasodutos". Polímeros, volume.12, nº3, 2002.

- [31] LOVEDAY, D., PETERSON, P., RODGERS, B. "Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy: Part 3: Protocols for Testing Coatings with EIS". JCT Coatings Tech, fevereiro, 2005.
- [32] ROSALES, B. M., DI SARLI, A. R., DE RINCÓN, O., RINCÓN, A., ELSNER, C. I., MARCHISIO, B. "An Evaluation of Coil Coating Formulations in Marine Environments". Progress in Organic Coatings, volume 50, 2004.
- [33] GUENBOUR, A., BENBACHIR, A., KACEMI, A. "Evaluation of the Corrosion Performance of Zinc Phosphate Painted Carbon Steel". Surface and Coatings Technology, 1999.
- [34] CLAYDON, D. A. "Performance Testing of Anti-corrosive Coatings". International Protective Coatings - Akzo Nobel.
- [35] MURRAY, J.N. "Electrochemical Test Methods for Evaluating Organic Coatings on Metals, an Update, Part I: Introduction and Generalities Regarding Electrochemical Testing of Organic Coatings". Progress in Organic Coatings, volume 30, 1997.
- [36] STAFF, C.M. "Defects in Paint Coatings". Corrosion Management, Julho, 2000.
- [37] BREWER, G. E. F. "Corrosion Resistance of Paint Films from Anodic and Cathodic Resins". Corrosion Control by Coatings, 1º edição, EUA, Science Press, 1979.
- [38] WEST, J. M. "Electrodeposition and Corrosion Processes". 1º edição, D Van Nostrand Company Ltd, Grã Bretanha, 1965.
- [39] WOLYNEC, S. "Técnicas Eletroquímicas Aplicadas a Corrosão". 1º edição, São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

[40] LIENING, E. L. "Electrochemical Corrosion Testing Techniques". Process Industrial Corrosion, Nace, 1986.

[41] KANG-LU, W., ELSENBÄUMER, R. L., WESSLING, B. "Corrosion Protection of Mild Steel by Coatings Containing Polyaniline". Synthetic Metals, volume 71, 1995.

[42] LI, C., CAO, B., WU, Y. "An Electrochemical Method for Evaluating the Resistance to Cathodic Disbondment of Anti-corrosion Coatings on Buried Pipelines". Journal of University of Science and Technology Beijing, volume 14, nº5, outubro, 2007.

[43] AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS: G8-1981: "Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings".

[44] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: ISO12944-2-1998: "Paints and Varnishes: Corrosion Protection of Steel Structures by Protective Paint Systems: Part 2, Classification of Environments".

[45] FRAGATA, F.L., SAAD, M. J., AMORIN, C. C. "Desempenho de Esquemas de Pintura Aplicados em Superfícies de Aço Seca e Úmida". Corros. Prot. Mater., volume 26, nº 1, 2007.

[46] Alkyd paint and paint driers. Baseado em VAN GORKUM, R., BOUWMAN, E.

[47] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: ISO 6507-2005: 'Metallic Materials – Vickers Hardness Test'.

[48] NORMA PETROBRÁS: N1946-1999: "Determinação do teor de cloretos em abrasivos".

[49] ELSNER, C.I., CAVALCANTI, E., FERRAZ, O., DI SARLI, A. R. "Evaluation of the Surface Treatment Effect on the Anticorrosive Performance of Paint Systems on Steel". Progress in Organic Coatings, volume 48, 2003.

[50] BONNE III, L. "Accelerated Testing of Atmospheric Coatings for Offshore Structures". *Materials Performance*, novembre, 1989.

[51] SARAVANAN, K., SATHIYANARAYANAN, S., MURALIDHARAN, S, SYED AZIM S., VENKATACHARI, G. "Performance Evaluation of Polyaniline Pigmented Epoxy Coating for Corrosion Protection of Steel in Concrete Environment". *Progress in Organic Coatings*, volume 59, 2007.

[52] OGLE, K., MOREL, S., MEDDAHI, N. "An Electrochemical Study of the Delamination of Polymer Coatings on Galvanized Steel". Arcelor Research, SA, Maizie`res-le`s-Metz, France, *Corrosion Science*, volume 47, 2005.

[53] STEINSMO, U., BJORDAL, M., KNUDSEN, O., SOLEM, T. "Coating Quality in CP/Coating Systems – Comparison of Accelerated Test and Long Time Exposure". SINTEF Materials Technology Corrosion and Surface Technology Norway.

[54] AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS: D870-81: "Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion".

[55] AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS: B117-2007: "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus".

[56] AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS: D714-1981: "Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints".

[57] AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS: D610-1981: "Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces".

[58] AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS: D3359-1981: "Measuring Adesion by Tape Test".

[59] WESTBROOK, J. H. "Effects of Water Desorption on Indentation Microhardness of Anisotropy in Minerals". *The American Mineralogist*, volume 53, 1968.

[60] DE WAAL, S. A. "Nickel Minerals From Barbeton; South Africa: V. Trevorite Redescribed". American Mineralogist, volume 57, 1972.

[61] RUSSEL, J. B. "Química Geral". 1ª edição, São Paulo, McGraw Hill Ltda, 1982.

[62] MACHADO, M. A. S. "Avaliação Comparativa do Teste de Jateamento com Sinter Ox x Escória de Cobre – O Caso SAMARCO MINERAÇÃO S.A". XXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Curitiba, outubro, 2002.

[63] FUNKE, W. "Corrosion Tests for Organic Coatings – Usefulness and Limitations". Corrosion Control by Coatings, 1ª edição, EUA, Science Press, 1979.

[64] UHLIG, H. H. "Corrosion and Corrosion Control". 1ª edição, New York, John Wiley & Sons, 1948.

[65] COLLAZO, A., FERNÁNDEZ, D., IZQUIERDO, M., NÓVOA, X. R., PÉREZ, C. "Evaluation of Red Mud as Surface Treatment for Carbon Steel Prior Painting". Progress in Organic Coatings, volume 52, 2005.

[66] PINTO, J. A. Q., SOUSA, J. G., ARAI, T. "Aços Patináveis Pintados: Avaliação da Resistência a Corrosão Atmosférica". V Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfície, São Paulo, 1987.

[67] SANGAJ, N. S., MALSCHE, V. C. "Review: Permeability of Polymers in Protective Organic Coatings". Progress in Organic Coatings, volume 50, 2004.

[68] BIERWAGEN, G., LI, J., NEWTON, D., TALLMAN, D. "Thickness Dependence of Electrochemical Properties of Organic Coatings". North Dakota University, EUA.

[69] BYRNES, G. B. "Blistering of Immersed Coatings Under Cathodic Protection". Materials Performance, setembro, 1989.