

INSTITUTOS LACTEC

BEATRIZ FERNANDES DE CASTRO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE PIGMENTO DE ÓXIDO DE FERRO  
NAS PROPRIEDADES DA CAMADA INTERMEDIÁRIA DE UM  
REVESTIMENTO ORGÂNICO E NA PROTEÇÃO CONTRA A  
CORROSÃO**

Curitiba

2017

BEATRIZ FERNANDES DE CASTRO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE PIGMENTO DE ÓXIDO DE FERRO NAS  
PROPRIEDADES DA CAMADA INTERMEDIÁRIA DE UM REVESTIMENTO  
ORGÂNICO E NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Área de Concentração em Tecnologia de Materiais, do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, em parceria com o Instituto de Engenharia do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento de Tecnologia.

Orientador: Dr. Marcos Antonio Coelho Berton  
Co-orientador: Dr. Prof. João Batista Floriano

Curitiba

2017

C355e

Castro, Beatriz Fernandes de.

Estudo da influência de pigmento de óxido de ferro nas propriedades da camada intermediária de um revestimento orgânico e na proteção contra a corrosão / Beatriz Fernandes de Castro. – Curitiba, 2017. 80 f. il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio Coelho Berton

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Instituto Lactec – Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, 2016.

Inclui Referências bibliográficas.

1. Corrosão. 2. Óxido de ferro micáceo. 3. Revestimento orgânico epóxi. I. Berton, Marcos Antonio Coelho. II. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Instituto Lactec – Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia. III. Título.

CDD 620.11223


Bibliotecária Responsável Vania Cristina Gracia Gonçalves CRB5/1465


## TERMO DE APROVAÇÃO

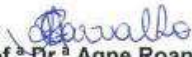
**BEATRIZ FERNANDES DE CASTRO**

### **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE PIGMENTO DE ÓXIDO DE FERRO NAS PROPRIEDADES DA CAMADA INTERMEDIÁRIA E NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO**

Trabalho de conclusão de curso aprovado como requisito para obtenção do grau de Mestre, no Mestrado Profissional do Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, realização do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (Institutos Lactec) em parceria com o Instituto de Engenharia do Paraná (IEP), pela seguinte banca examinadora:

  
**ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcos Antônio Coelho Berton**  
Mestrado Profissional em Desenvolvimento de Tecnologia - Institutos Lactec

  
**Prof. Dr. Guilherme Cunha da Silva**  
Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (Institutos Lactec)

  
**Prof.ª Dr.ª Agne Roani de Carvalho**  
Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica (SENAIPR)

Curitiba, 26 de maio de 2017.

*Dedico este trabalho em especial ao meu esposo, Josan Maciel de Castro incentivador e colaborador constante sem o qual não teria conseguido, e a minha preciosa filha Nicole, que com seu sorriso foi fonte de força em momentos difíceis e a Deus, principalmente, que permitiu este sonho se realizar.*

## **AGRADECIMENTOS**

À meu orientador, Prof. Dr. Marcos Antonio Coelho Berton, por ser fonte de incentivo, apoio, auxílio e amizade sempre presente.

À meu Co-orientador, Prof. Dr. João Batista Floriano, por sua prontidão em: ajudar, orientar e ensinar com paciência e amor dignos de um professor com excelência.

À meu amigo Ms. Miguel Igino Valentini, por sua dedicação sem igual e a equipe do Instituto Senai de Eletroquímica, em especial Paola Polla, Raquel Vichessi, Alexandre, Nicolas, George, Camila, Agne e Sandra Casemiro profissionais e amigos sem iguais, sempre prontos a colaborar.

Aos professores e colegas dos Institutos Lactec, por toda contribuição para execução deste trabalho.

À minha família e amigos que durante todo esse tempo entenderam minhas ausências, em especial minha amiga Iaci Bello, por ser minha incentivadora em tudo.

E por último, o mais importante agradeço à Deus que em sua maravilhosa graça, me abençoou e capacitou, em todo tempo.

*“O verdadeiro valor do caráter de um homem, não se mede em momentos de glória,  
mas sim durante seus desafios”*

*Mártir Luther King*

## RESUMO

Foram estudadas as alterações causadas em um revestimento orgânico base epóxi, utilizado como camada intermediária no esquema de pintura, pela substituição em sua formulação original do pigmento óxido de ferro por óxido de ferro micáceo. A priori iniciou-se a pesquisa por caracterizações de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de verificar, que entres os pigmentos havia somente a diferença em suas estruturas geométricas, e que em sua composição química tratava-se do mesmo minério de ferro em ambos. Esta substituição do pigmento na formulação teve como objetivo principal, causar um melhor desempenho protetivo contra a corrosão, para comprovar os efeitos causados em relação a proteção do substrato, foram aplicados ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica e potencial de circuito aberto, capazes de evidenciar as mudanças ocorridas na cinética do desenvolvimento do processo de corrosão no sistema. Por fim foi avaliado se a cinética de cura do revestimento, foi afetada por essa alteração, para obtenção de tal informação, utilizou-se a técnica de espectroscopia de onda difusa. Ficou evidenciado diferenças significativas, mas que não comprometem sua aplicabilidade permitindo concluir-se, ser de grande benefício a substituição do pigmento na formulação proposta neste trabalho para combater e retardar os danos causados pela corrosão. Os valores de resistividade obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para o esquema de pintura contendo a camada intermediária com óxido de ferro micáceo foram de várias ordem de grandeza maior do que o esquema de pintura contendo camada intermediária sem óxido de ferro micáceo. Os resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas evidenciaram a melhora do efeito protetivo barreira proporcionado pelas partículas lamelares do óxido de ferro micáceo, as quais aumentam o caminho livre médio da percolação das espécies agressivas através do filme de tinta.

Palavras-chave: revestimentos orgânicos, pigmentos, óxido de ferro micáceo, espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia de onda difusa, corrosão.



## ABSTRACT

Were studied the changes caused in an organic coating epoxy base, used as an intermediate layer in the paint scheme, by replacing in its original formulation the pigment iron oxide by micaceous iron oxide. The research was started by characterizations of spectroscopy Raman and Electronic microscopy of scanning, with the aim of verifying, that among the pigments there was only the difference in their geometrical structures, and that in its chemical composition it was the same iron ore in both. This substitution of the pigment in the formulation had as main objective to cause a better protective performance against corrosion, to make sure that all the effects that were made regarding the protection against the corrosion substract. Were applied electrochemical tests of spectroscopy of electrochemical impedance and potential of open circuit, Capable of evidencing the changes that have occurred in the kinetics development of the corrosion process in the system. Finally, it was evaluated whether the curing kinetics of the coating, was affected by this change, to obtain such information, it was used the diffuse wave spectroscopy test. The results obtained by the electrochemical techniques evidenced the improvement of the protective effect of barrier, provided by lamellar particles of micaceous iron oxide, which increase the mean free path of the percolation of the aggressive species through the film. In the case of the results of the curing kinetics of the film, there are significant differences, but do not compromise its applicability allowing to conclude, it is of great value the substitution of the pigment in the formulation proposed in this work to combat and to delay the damages caused by the corrosion. The resistivity values obtained by the electrochemical impedance spectroscopy technique for the paint scheme containing the intermediate layer with micaceous iron oxide were of several order of magnitude larger than the paint scheme containing intermediate layer without micaceous iron oxide. The results obtained by the electrochemical techniques evidenced the improvement of the protective barrier effect provided by lamellar particles of micaceous iron oxide, which increase the mean free path of the percolation of the aggressive species through the film.

Key words: organic coatings, pigments, micaceous iron oxide, electrochemical impedance spectroscopy, diffusion wave spectroscopy, corrosion.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 TIPOS DE CORROSÃO .....	23
FIGURA 2 ILUSTRAÇÃO DE UM ESQUEMA DE PINTURA DETALHADO EM CAMADAS.....	28
FIGURA 3 GRUPO GLICIDILA UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DE TINTAS EPÓXI. ....	32
FIGURA 4 REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO .....	32
FIGURA 5 ILUSTRAÇÃO DO ACRÉSCIMO DE PERCURSO POR UM ELETRÓLITO QUANDO UTILIZADAS PARTÍCULAS DE PIGMENTOS LAMELARES NO REVESTIMENTO ORGÂNICO.....	36
FIGURA 6 FOTO DA ROCHA DE ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO E DO PIGMENTO DE ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO PRONTO PARA USO.....	38
FIGURA 7 FOTO DA ROCHA DE ÓXIDO DE FERRO AMORFO E DO PIGMENTO DE ÓXIDO DE FERRO AMORFO PRONTO PARA USO.....	38
FIGURA 8 COLUNA E CÂMARA DE AMOSTRA DO MEV.....	41
FIGURA 9 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DA TÉCNICA DE DWS.....	42
FIGURA 10 ESQUEMA DE MEDIDAS DE OCP.....	43
FIGURA 11 (a) GRÁFICO DE NYQUIST E FIGURA (b) GRÁFICO DE BODE.....	45
FIGURA 12 MICROSCOPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA, UTILIZADO NAS ANÁLISES DA GEOMETRIA DAS PARTÍCULAS DOS PIGMENTOS DE ÓXIDO DE FERRO E ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO.....	49
FIGURA 13 ESPECTROFOTÔMETRO RAMAN, UTILIZADO PARA CONFIRMAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PIGMENTOS DE ÓXIDO DE FERRO E ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO.....	50
FIGURA 14 (a) APARELHO DE ESPECTROSCOPIA DE ONDA DIFUSA, UTILIZADO NAS MEDIÇÕES E (b) SEU DIAGRAMA ESQUEMÁTICO.....	51
FIGURA 15 REGISTRO FOTOGRÁFICO DO SISTEMA DE DISPOSIÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SOBRE CHAPA DE AÇO COM ESQUEMA DE PINTURA ESTUDADO.....	53
FIGURA 16 (a)REGISTRO FOTOGRÁFICO DA PARTE EXPERIMENTAL (AMOSTRA MAIS ELETRODOS DE TRABALHO, CONTATO E REFERÊNCIA –	

CÉLULA ELETROQUÍMICA) E (b) O POTENCIOSTATO/ GALVONOSTATO UTILIZADO NAS MEDIDAS.....	54
FIGURA 17 MONTAGEM PARA LEITURA DAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS DE OCP .....	54
FIGURA 18 ESPECTRO RAMAN DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE FERRO AMORFO (a) E DE ÓXIDO DE FERRO MICACEO (b), USADO NA FORMULAÇÃO DA TINTA EPÓXI USADO NAS AMOSTRAS. ....	56
FIGURA 19: IMAGEM DE MEV DO ÓXIDO DE FERRO (a) E DO ÓXIDO DE FERRO MICACEO (b), UTILIZADO COMO PIGMENTO NA CAMADA INTERMEDIÁRIA DO SISTEMA DE PINTURA.....	57
FIGURA 20 GRÁFICO DA CINÉTICA DE CURA DO REVESTIMENTO EPÓXI COM PIGMENTO DE ÓXIDO DE FERRO .....	59
FIGURA 21 GRÁFICO DA CINÉTICA DE CURA DO REVESTIMENTO EPÓXI COM PIGMENTO DE ÓXIDO DE FERRO MICACEO.....	60
FIGURA 22 GRÁFICO DA EVOLUÇÃO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.....	61
FIGURA 23 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DA AMOSTRA DE AÇO / PRIMER/ INTERMEDIÁRIO COM ÓXIDO DE FERRO AMORFO EXPOSTO EM SOLUÇÃO DE NA <sub>CL</sub> 3,5% POR 48 H.....	62
FIGURA 24 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DA AMOSTRA DE AÇO / PRIMER/ INTERMEDIÁRIO COM ÓXIDO DE FERRO AMORFO EXPOSTO A SOLUÇÃO DE NA <sub>CL</sub> 3,5% POR 72 H ATÉ 600 H. ....	63
FIGURA 25 REGISTRO FOTOGRÁFICO DA SUPERFÍCIE DO ESQUEMA DE PINTURA AÇO / PRIMER / INTERMEDIÁRIO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPERIMENTO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE NA <sub>CL</sub> 3,5%.....	64
FIGURA 26 MODELO DE CIRCUITO EQUIVALENTE R1 É A RESISTÊNCIA DO ELETRÓLITO, R2 RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO ORGÂNICO, R3 RESISTÊNCIA A TRANSFERÊNCIA DE CARGA, CPE1 ELEMENTO DE FASE REFERENTE A CONSTANTE DO REVESTIMENTO E CPE2 ELEMENTO DE FASE REFERENTE A DUPLA CAMADA. ....	65
FIGURA 27 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DA AMOSTRA DE AÇO / PRIMER/ INTERMEDIÁRIO COM ÓXIDO DE FERRO MICACEO EXPOSTO A SOLUÇÃO DE NA <sub>CL</sub> 3,5% POR 24 H ATÉ 600 H. ....	65

FIGURA 28 REGISTRO FOTOGRÁFICO DA SUPERFÍCIE DO ESQUEMA DE AÇO/ PRIMER/ INTERMEDIÁRIO COM ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO PINTURA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPERIMENTO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE NACL 3,5%.....	66
FIGURA 29 ESQUEMA ILUSTRATIVO DO EFEITO BARREIRA DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO, SUA FORMA LAMELAR AUMENTA O CAMINHO A SER PERCORRIDO PELO ELETRÓLITO EM COMPARAÇÃO AO ÓXIDO DE FERRO COMUM. ....	67
FIGURA 30 ALTERAÇÕES DA RESISTIVIDADE DO REVESTIMENTO (PRIMÁRIO + CAMADA INTERMEDIÁRIA) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE NACL A 3,5%. MIO: REVESTIMENTO COM CAMADA INTERMEDIÁRIA CONTENDO ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO. ÓXIDO DE FERRO: CAMADA INTERMEDIÁRIA.....	67

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 ESPESSURA TOTAL NECESSÁRIA DE CAMADA PROTETIVA X AMBIENTE DE EXPOSIÇÃO .....	30
TABELA 2 CIRCUITO ELÉTRICOS E SUAS REPRESENTAÇÕES.....	<a href="#">4746</a>
TABELA 3 - SISTEMAS DE PINTURAS APLICADO AOS CORPOS DE PROVA....	52

## **LISTA DE SIGLAS**

ISI-EQ – Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica

## LISTA DE ABREVIATURAS

AC – corrente alternada

Cc – capacitância do revestimento

Cd – capacitância da dupla camada

Cpe – elemento constante de fase

DC – corrente contínua

DWS – espectroscopia de onda difusa

EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica

IS – espectroscopia de impedância

Mio – óxido de ferro micáceo

OCP – potencial de circuito aberto

PVC – conteúdo de pigmento por volume

Rc – resistência da camada protetiva

Re – resistência do eletrólito

Rt – resistência a transferência de carga

SI – sistema internacional

Zw – Warburg

## LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

$\varepsilon$  – amplitude

$f$  – frequência

$\pi$  – Pi

$\tau$  – tempo

$\omega$  – frequência angular



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	18
2 OBJETIVO.....	21
2.1 OBJETIVO GERAL .....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
3 REVISÃO DA LITERATURA .....	22
3.1 TIPOS DE CORROSÃO.....	22
3.2 SISTEMAS PROTETIVOS .....	23
<b>3.2.1 Mecanismo de proteção por barreira.....</b>	<b>24</b>
3.3 SISTEMAS DE PINTURA.....	25
<b>3.3.1 Remoção mecânica .....</b>	<b><a href="#">2625</a></b>
<b>3.3.2.Desengraxe alcalino.....</b>	<b>26</b>
<b>3.3.3 Decapagem ácida .....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.4 Decapagem alcalina ou desengraxante eletrolítico.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.5 Esquema de pintura .....</b>	<b><a href="#">2827</a></b>
3.3.5.1 Função do <i>primer</i> ou tinta de fundo.....	28
3.3.5.2 Função do intermediário ou <i>Tie Coat</i> .....	29
3.3.5.3 Função do <i>Top Coat</i> ou tinta de acabamento .....	<a href="#">3029</a>
3.4 TINTAS INDUSTRIAIS.....	30
<b>3.4.1 Componentes Básicos das Tintas. ....</b>	<b>31</b>
3.4.1.1 Veículo/Solvente .....	31
3.4.1.2 Veículo/Resina .....	31
3.4.1.3 Aditivos.....	34
3.4.1.4 Pigmentos .....	34
3.4.1.5 Óxido de ferro micáceo .....	35
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	39
<b>3.5.1 Espectroscopia Raman.....</b>	<b><a href="#">4039</a></b>
<b>3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>40</b>
<b>3.5.3 Espectroscopia de onda difusa (DWS).....</b>	<b>41</b>
<b>3.5.4 Potencial de circuito aberto (OCP) .....</b>	<b>43</b>
<b>3.5.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....</b>	<b><a href="#">4443</a></b>
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	48

4.1 LISTA DE MATERIAIS .....	48
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PIGMENTOS ÓXIDO DE FERRO (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) E ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MIO) POR RAMAN E MEV.....	48
4.3 DETERMINAÇÃO DO PERFIL CINÉTICO, POR ESPECTROSCOPIA DE ONDA DIFUSA – DWS.....	50
4.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ANÁLISE DE EIS E OCP ...	51
4.5 MONTAGEM DO SISTEMA PARA AS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS DE EIS.	53
4.6 MONTAGEM DO SISTEMA DE MEDIDAS ELETROQUÍMICAS DE OCP. ....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DOS PIGMENTOS.....	55
<b>5.1.1 Composição química dos óxidos de ferro .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1.2 Caracterização morfológica dos pigmentos - MEV .....</b>	<b>56</b>
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA CINÉTICA DE CURA DAS CAMADAS INTERMIDIÁRIAS- ESPECTROSCOPIA DE ONDA DIFUSA.....	58
5.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS .....	60
<b>5.3.1 Potencial de circuito aberto .....</b>	<b>60</b>
<b>5.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS.....</b>	<b>62</b>
6 CONCLUSÕES .....	69
REFERÊNCIAS.....	72

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão vem sendo largamente estudada nas últimas décadas, tendo como principal motivador os enormes danos financeiros causados por sua ação degenerativa sobre os materiais. As perdas decorrentes da corrosão consomem em média de 3,4% do produto interno bruto (PIB) global, estimando em valores algo em torno de US \$ 2,5 trilhões. Estima-se que ao utilizar controles de corrosão, através da aplicação de sistemas protetivos seja possível economizar entre 15% e 35% deste valor (US \$ 375 e US \$ 875 bilhões). Como forma de controlar os avanços da corrosão, pode-se fazer uso da aplicação de revestimentos orgânicos, estes revestimentos na grande maioria conhecidos como tintas, possuem um custo menor para sua aplicação em relação a outros sistemas protetivos<sup>[1-2]</sup>.

Os grandes avanços tecnológicos das últimas décadas tem nos permitido uma enorme variedade de formulações de tintas, com métodos de aplicação mais eficazes e modernos destes filmes, visando não só atender as necessidades de proteção do substrato, como também a leis ambientais rígidas quanto à emissão de poluentes e resíduos. Para agregar estas e outras propriedades novos componentes são agregados às tintas, atribuindo a elas: propriedades protetivas, redução de custo, redução de potencial poluidor e valores estéticos entre outros<sup>[2]</sup>. No entanto, a indústria tem acesso há estas novas tecnologias por fornecedores que indicam os novos materiais disponíveis, os quais a indústria utiliza e comprova sua eficácia somente de forma prática, não compreendendo como ocorrem os processos fenológicos de funcionamento muito menos o que está ocorrendo de novo no sistema protetivo.

Geralmente um filme protetivo (tinta) atua dentro de um sistema protetivo, promovendo um efeito barreira sobre o substrato, efeito que pode ser atribuído ao aumento de espessura da camada do filme ou de componentes agregados a formulação que, conseqüentemente, retardam o contato das substâncias causadoras de processos corrosivos com o substrato<sup>[2,4]</sup>. Com o desejo de melhorar esse efeito protetivo foi substituído em um revestimento epóxi, seu pigmento de partículas esféricas por um pigmento de estrutura geométrica lamelar, porém, de mesma composição química, com o objetivo de aumentar seu efeito protetivo de barreira. Esse revestimento epóxi no esquema de pintura constituirá a camada de

intermediário, que será aplicado sobre um *primer* rico em zinco, não será aplicada a camada de acabamento.

Com a visão de compreender e justificar as ocorrências dentro do filme protetivo esta dissertação se desenvolveu, pois o trabalho objetiva estudar a camada intermediária e as alterações no seu comportamento protetivo em decorrência a alteração de formulação como descrito nos objetivos deste trabalho no capítulo dois.

O capítulo posterior está dedicado à revisão bibliográfica, onde se fez necessário o estudo e aquisição de conhecimento científico para embasar e executar esta pesquisa. Neste capítulo também estão descritas as técnicas aplicadas na pesquisa, que se iniciou com a caracterização do efeito de proteção contra corrosão, que será evidenciado se houve ou não algum efeito benéfico através das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e de potencial de circuito aberto (OCP), técnicas as quais são largamente utilizadas para este tipo de comprovação e validação em filmes protetivos orgânicos. De posse destes resultados, optou-se por fazer uma caracterização mais profunda dos pigmentos, para detalhamento e comparação entre as partículas dos pigmentos, em seus aspectos físicos e químicos.

Para obter a caracterização e comprovar que se tratavam de pigmentos de óxido de ferro que divergiam entre si apenas na estrutura geométrica de partículas, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura, técnicas as quais permitiram caracterizar quimicamente os pigmentos e observar suas estruturas geométricas. Respectivamente era necessário observar se esta alteração não afetaria a cinética da cura do revestimento orgânico, pois um retardamento no tempo de secagem poderia impossibilitar ou prejudicar a utilização do revestimento em determinadas condições, a cinética da cura foi estudada através da espectroscopia de onda difusa

Os resultados obtidos foram muito satisfatórios, uma vez que permitiram evidenciar um melhor desempenho no sistema protetivo do filme contra corrosão, sem que as alterações na formulação prejudicassem a aplicabilidade do filme protetivo. Esses resultados e a descrição da metodologia aplicada estão apresentados nos capítulos quatro e cinco.

As conclusões obtidas que justificam a substituição do pigmento na formulação, estão apresentadas no capítulo seis, finalizando assim a pesquisa a

qual deixou como contribuição a publicação de um artigo científico e um resumo do trabalho em congresso de eletroquímica.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar as mudanças ocorridas nas propriedades da camada de intermediário e no seu efeito protetivo contra a corrosão, devido a adição de óxido de ferro micáceo em substituição ao óxido de ferro amorfo na sua composição.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os pigmentos através das técnicas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar o perfil da cinética da cura da camada intermediária nas duas composições com diferentes pigmentos (óxido de ferro e óxido de ferro micáceo) por DWS;
- Através das técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica, evidenciar uma melhor performance do efeito protetivo do filme, com a substituição do óxido de ferro amorfo por óxido de ferro micáceo na formulação.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Quando se pensa em corrosão associa-se rapidamente o fenômeno há uma imagem de um material metálico, todavia há diversos materiais como: borracha, madeira, concreto, tecidos que apresentam também este fenômeno destrutivo. A corrosão que é um processo degenerativo do material, ocorre de forma espontânea e inevitável, ocasionada por ações químicas e eletroquímicas sobre os materiais, podendo ou não estar associada a esforços mecânicos, quando expostos os materiais a meios agressivos sem um sistema protetivo adequado<sup>[3-4]</sup>.

#### 3.1 TIPOS DE CORROSÃO

O fenômeno da corrosão se manifesta de formas diversas, através de reações de oxirredução (reações que envolvem transferência de elétrons). De caráter eletroquímico, essas reações geram um diferencial de potencial durante seu período de ocorrência, ocasionando à perda e deterioração do material metálico (em geral). A reação genérica do fenômeno se processa conforme apresentado na equação 1 a seguir no texto.



O desenvolvimento de um processo corrosivo necessita da presença de oxigênio e um eletrólito, no sistema em contato com o substrato para sua propagação. Sendo o aspecto visual da propagação do fenômeno da corrosão utilizado, para classificar o tipo de corrosão presente no material (uniforme, alveolar, por placas, puntiforme, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráfitica, dezincificação, empolamento de hidrogênio e em torno do cordão de solda). A Figura 1 mostra imagens de materiais com tipos diferenciados de corrosão, na prática no entanto, a correta classificação não é tão fácil de se determinar, dificultando a definição do melhor sistema protetivo a ser aplicado<sup>[3]</sup>.

FIGURA 1 TIPOS DE CORROSÃO



Fonte: Gentil <sup>[3]</sup>

### 3.2 SISTEMAS PROTETIVOS

Para se evitar e minimizar os efeitos da corrosão, utiliza-se sistemas protetivos com a finalidade de proteção total ou parcial do substrato. Eles são definidos mediante um estudo completo das variáveis envolvidas que atuam direta ou indiretamente sobre o substrato a ser protegido. Os sistemas protetivos são escolhidos de acordo com alguns critérios como: natureza do substrato, ambiente de



exposição, dificuldades para futuras manutenções e o custo benefício do sistema aplicado<sup>[5]</sup>.

Conforme sua atuação na proteção do substrato, inibindo ou retardando a corrosão, o sistema protetivo pode ser classificado como<sup>[4]</sup>:

- Modificação do projeto: adição de proteção catódica, alteração de estrutura, mudança de condições de trabalho ou local da superfície em questão;

- Modificação do meio: controle de aeração, aplicação de inibidores, controles de umidade e de partículas poluidoras, que possam interferir na resistência do sistema;

- Modificação do substrato: diminuição de impurezas, adição de inibidores no substrato ou aditivos que alterem a resistência à corrosão e tratamento térmico para melhoria de propriedades do substrato;

- Adição de um revestimento sobre o substrato para funcionar como efeito de barreira, podendo este ter características: orgânicas, metálicas ou inorgânicas, ambas com permanência definitiva ou temporária. Esta última classificação também pode ser chamada de aplicação de barreira, a qual tem a finalidade de inibir a chegada de eletrólitos, oxigênio e água ao substrato.

Dentro das várias formas de atuação do sistema protetivo citadas, o efeito barreira por estar dentro do objetivo de estudo desta dissertação, será melhor detalhado a seguir.

### **3.2.1 Mecanismo de proteção por barreira**

O mecanismo de proteção por barreira, proporcionado por revestimentos orgânicos (tintas), consiste em impedir por bloqueio físico a passagem de agentes causadores de corrosão (vapores e outros eletrólitos) até o substrato. O efeito barreira é desempenhado pela própria espessura do revestimento decorrente de suas características físicas e químicas. E este efeito ser potencializado com a adição de pigmentos, que aumentem a eficácia da proteção por barreira, como é o caso de pigmentos de partículas lamelares, como óxido de ferro micáceo, óxido de alumínio e titânio, cujo formato lamelar de partículas contribui para melhorar o efeito barreira<sup>[6]</sup>.

Este efeito barreira, quando causado por adição de pigmentos, ocorre devido a necessidade dos fluídos de contornar os pigmentos agregados ao filme, tornando assim seu caminho até o substrato mais longo e tortuoso, o que, por sua vez, oferecerá um maior tempo de vida útil ao substrato, até que sua manutenção seja necessária. Um bom efeito barreira contra corrosão é proporcionado através de tintas industriais, as quais tem seu desenvolvimento focado em proporcionar este tipo de proteção através da aplicação de sistemas de pintura ao substrato tintas <sup>[6-9]</sup>.

### 3.3 SISTEMAS DE PINTURA

Um sistema de pintura envolve um conjunto de processos, cada qual com um papel fundamental no efeito protetivo do substrato. A escolha das etapas do sistema de pintura do substrato, para aplicação de um esquema de pintura, passa por uma avaliação rigorosa das características físicas e químicas do substrato e sua geometria. A geometria da peça acabada é um fator de extremo cuidado, quando algum processo dentro do sistema de pintura é por demais agressivo ao substrato, o dimensional do produto acabado poderá ser comprometido, com alterações que podem levar a danos irreparáveis<sup>[10]</sup>.

O processo de preparação do substrato, promove uma limpeza rigorosa na superfície, esse rigor tem como objetivo a completa limpeza do substrato para posterior aplicação do esquema de pintura. A remoção por completo de contaminantes (óleos, graxas, fuligem e etc) faz-se necessária para que não haja prejuízos nas propriedades de adesão e aderência do esquema de pintura sobre o substrato. Todo sistema de pintura tem seu início por processos de caráter mecânicos, seguidos por um desengraxe ou mais de um desengraxe se necessário, definindo a quantidade pelo estado inicial do substrato. Ocorrendo no substrato a presença de incrustações, oxidações acentuadas e carepas; será necessário agregar ao sistema um processo de decapagem ácida, seguindo de um novo desengraxe alcalino, para neutralizar e remover resíduos provenientes da decapagem<sup>[11]</sup>.

Depois de garantir a completa limpeza do substrato, inicia-se então o processo de aplicação do esquema de pintura, constituído de três camadas: *primer*,

intermediário e acabamento (*top coat*), sendo que cada camada possui características e funções bem definidas e distintas<sup>[4]</sup>.

### 3.3.1 Remoção mecânica

A limpeza do substrato por ação mecânica pode ser aplicada de várias maneiras manuais e mecânicas: como escovas de aço, martelotes, raspadeiras e jateamento. Uma boa limpeza mecânica é de extrema importância para o sistema protetivo, pois dela dependerá a adesão e aderência do esquema de proteção<sup>[12]</sup>.

Em se tratando de remoção mecânica, o jateamento é o mais usado devido seu maior grau de eficiência, porém é um processo oneroso financeiramente em relação aos demais processos de remoção mecânica. Requer antes de sua aplicação que se atente a alguns detalhes do substrato que pode ser prejudicado com uma remoção mecânica inadequada como<sup>[5]</sup>:

- Característica do substrato;
- Formato e espessura da peça;
- Dimensões rigorosas a serem respeitadas;
- Cuidado na seleção da velocidade, direção e na escolha do abrasivo mais apropriado.

Este processo de jateamento ocorre através da projeção de partículas de um abrasivo (vidro, areia, aço) impulsionadas por um fluido sobre uma superfície, proporcionando a remoção de impurezas depositadas no material. Por também atribuir rugosidade a superfície, o jateamento é o mais indicado para limpeza de superfícies as que futuramente serão aplicados esquemas de pintura, pois é de grande relevância para ancoragem da pintura uma rugosidade adequada do substrato<sup>[5]</sup>.

### 3.3.2. Desengraxe alcalino

O desengraxe alcalino tem por finalidade a remoção de resíduos que sejam solúveis e emulsionáveis em suas soluções de detergentes de caráter alcalino. Como condições para tais remoções, o desengraxe alcalino exige: altas

temperaturas (acima de 110 °C), concentrações altas de suas espécies ativas e agitação mecânica. O desengraxe alcalino só é eficaz para resíduos que não reagiram quimicamente com o substrato <sup>[11]</sup>.

O controle da eficácia do processo de desengraxe alcalino, tem quatro variáveis importantes: concentração, tempo, temperatura e agitação. Essas variáveis são flexíveis a ajustes e permitem alterações em seus parâmetros, uma vez que para cada redução de parâmetro executado seja compensada a redução em outro parâmetro do desengraxante<sup>[4]</sup>.

### 3.3.3 Decapagem ácida

A decapagem ácida é aplicada quando há presença de óxidos, resíduos de laminações e outros produtos de corrosão. Em decorrência da agressividade do ácido, o substrato pode ter seu dimensional comprometido, para atenuar esta agressividade utiliza-se tensoativo e *blends* ácidos. A decapagem ácida exige uma rápida continuidade do processo de limpeza e aplicação do esquema de pintura, devido o substrato estar propenso a desenvolver um processo oxidativo de imediato<sup>[9]</sup>.

### 3.3.4 Decapagem alcalina ou desengraxante eletrolítico

Substratos metálicos que passaram pelo processo de decapagem ácida necessitam ser submetidos a uma decapagem alcalina, com o objetivo de neutralizar e remover resíduos de tensoativos que permaneçam no substrato. Substratos compostos de metais leves ou que os tenham em sua liga, são propensos a ataques mais acentuados, uma vez que a composição da decapagem alcalina contem NaOH e KOH em sua formulação, o que leva a necessidade de cuidados quanto ao tempo de permanência do substrato nestas soluções <sup>[11]</sup>.

Em algumas situações agrega-se corrente elétrica ao banho de decapagem alcalina, transformando-o em um desengraxante eletrolítico. Este desengraxante eletrolítico poderá ter seu funcionamento de duas formas<sup>[11]</sup>:

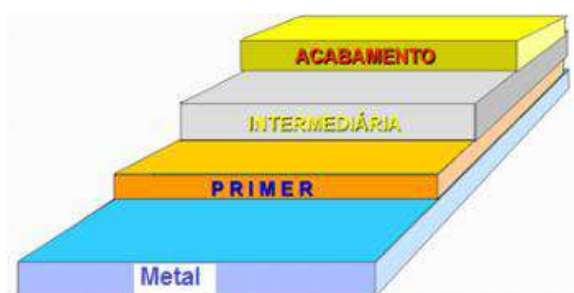
- Catódica: quando o metal é colocado no lugar do cátodo e a formação de hidrogênio gasoso favorece a remoção das impurezas contidas no substrato;

- Anódica: quando o metal está no lugar do ânodo, sendo o oxigênio gasoso formado desprendido do metal levando consigo impurezas da superfície.

### 3.3.5 Esquema de pintura

Após todo processo de preparação do substrato, o mesmo está apto para receber um esquema de pintura que consiste no conjunto de camadas de tinta diferentes aplicadas sobre o mesmo substrato. Para fins de proteção anticorrosiva de estruturas metálicas ou de equipamentos, um esquema de pintura industrial é composto na maioria dos casos por três tipos de tinta: tinta de fundo (*primer*), tinta intermediária (*tie coat*) e tinta de acabamento <sup>[5]</sup>, como ilustrado na Figura 2.

FIGURA 2 ILUSTRAÇÃO DE UM ESQUEMA DE PINTURA DETALHADO EM CAMADAS



FONTE: <http://inspecoes.blogspot.com.br/p/pinturas-e-revestimentos.html>.

#### 3.3.5.1 Função do *primer* ou tinta de fundo

O *primer* é o responsável principal para proteção contra corrosão, sendo a primeira camada aplicada ao substrato. Além da proteção, o *primer* é responsável pela aderência do revestimento ao substrato. Seu perfeito funcionamento é fundamental para o sucesso de todo sistema de pintura<sup>[4]</sup>.

O *primer* pode ter na composição de sua formulação resinas das mais variadas bases. Seu desempenho pode ser melhorado em decorrência as exigências relativas a proteção do substrato, com alterações em sua formulação para atender esses requisitos. Para atingir o desempenho, são agregados em sua

formulação os mais variados tipos aditivos e pigmentos para outorgar propriedades protetivas as mais diversas possíveis. Em relação ao percentual de aditivos no primer, as proporções dessas adições podem variar entre 0,5 a 1 % na formulação, enquanto que para pigmentos pode chegar até 80% no filme seco <sup>[5,12]</sup>.

Como principais funções, o *primer* tem:

- Preparar o substrato para receber as demais camadas do esquema de pintura;
- Diminuir e uniformizar a absorção;
- Isolar o substrato quimicamente;
- Promover a aderência;
- Diminuir o consumo das demais tintas;
- Proteger quimicamente contra corrosão.

### 3.3.5.2 Função do intermediário ou *Tie Coat*

A aplicação de intermediários normalmente visa aumentar a espessura do revestimento, para com isso aumentar algumas de suas propriedades protetivas e adesão do revestimento ao substrato. No intermediário também é possível incorporar na sua formulação, além da resina e solvente, aditivos e pigmentos para proporcionar um maior efeito protetivo ou estético ao revestimento. As concentrações de aditivo e pigmentos variam de acordo com as utilizadas no *primer*<sup>[4]</sup>.

Alguns pigmentos como óxido de ferro micáceo entre outros aumentam o caminho difusional dos eletrólitos, através da matriz polimérica quando adicionados a camada de intermediário, ampliando seu potencial de efeito protetivo de barreira. Outro efeito atribuído a tintas intermediárias pelos pigmentos é o efeito de selador de poros, eliminando com a selagem possíveis depósitos de eletrólitos e sujidades sobre a superfície do revestimento, os quais danificam a camada e contribui para desenvolvimento de processos corrosivos<sup>[9-12]</sup>.

Em relação as demais camadas de pintura seu custo de fabricação é menor, o que permite uma otimização financeira do esquema de pintura, mesmo com a utilização de várias demão da tinta intermediária<sup>[5]</sup>.

### 3.3.5.3 Função do *Top Coat* ou tinta de acabamento

Além de sua função estética (cor e acabamento) o *top coat* é responsável em realizar o primeiro efeito protetivo, o efeito de barreira entre o eletrólito presente no ambiente e o material que está exposto. Podendo como as demais camadas ser aplicado em várias demãos, colaborando com a espessura final do esquema de pintura ao atingir as espessuras mínimas para proteção que cada ambiente requer [4].

Segundo Gentil<sup>[3]</sup> a película total do esquema de pintura deve ter a espessura mínima recomendada segundo a Tabela 1:

TABELA 1 ESPESSURA TOTAL NECESSÁRIA DE CAMADA PROTETIVA X AMBIENTE DE EXPOSIÇÃO

Ambiente de exposição	Espessura recomendada da camada seca
Ambiente altamente agressivo	250 $\mu\text{m}$
Imersão permanente em água salgada	300 $\mu\text{m}$
Superfície aquecida	75 a 120 $\mu\text{m}$
Atmosfera com agressividade média	160 $\mu\text{m}$
Atmosfera de pouca agressividade	120 $\mu\text{m}$

FONTE: GENTIL 1996

## 3.4 TINTAS INDUSTRIAIS

Uma tinta industrial é formulada para permitir que as estruturas e equipamentos permaneçam por grandes períodos sem corrosão. A aplicação de uma tinta industrial é um dos sistemas protetivos mais executados, para proteção contra a corrosão de materiais metálicos, devido suas vantagens em relação ao custo e manutenção do sistema protetivo em relação a outros revestimentos<sup>[5]</sup>.

A principal finalidade da pintura industrial é a proteção anticorrosiva, não obstante a mesma também possui outras finalidades complementares, tais como:

- Estética visualmente mais agradável;
- Sinalização, principalmente em segurança industrial;
- Identificação nas empresas através da cor;

- Impermeabilização, diminuição da rugosidade das superfícies, absorção de calor.

As resinas mais comumente empregadas nas tintas industriais são: epoxídicas, acrílicas e alquídicas com aditivos (inorgânicos ou orgânicos) para agregar propriedades específicas desejáveis ao revestimento. Todavia, a determinação da tinta industrial a ser utilizada necessita de um estudo detalhado: do ambiente de exposição da estrutura ou equipamento e do material ou equipamento a ser protegido antes da determinação do sistema protetivo ao qual está tinta faz parte<sup>[10,13]</sup>.

### **3.4.1 Componentes Básicos das Tintas.**

A definição para tinta segundo a norma ISO 4.618; é um produto que quando aplicado sobre um substrato forma uma película opaca, podendo ser usado para fins: protetivos, decorativos ou técnicos; que em sua forma original se encontra em estado físico de pó ou líquido. As tintas em sua formulação, possuem componentes bem específicos, que são agregados de acordo com as funções que estes deverão executar durante a aplicação, secagem ou após o filme seco<sup>[4-5]</sup>.

#### **3.4.1.1 Veículo/Solvente**

O veículo de uma tinta é definido pela ABNT NBR 15156, como a parte líquida da tinta que é composta por resina e solvente. O veículo é responsável por atribuir a tinta propriedades de adesão e coesão do revestimento sobre o substrato. Dentro do veículo o solvente, por sua vez, também contribui nos seguintes aspectos em relação à tinta<sup>[4-6]</sup>:

- Reduzir custo (falso solvente);
- Dissolver componentes (solvente verdadeiro);
- Auxiliar outros solventes na dissolução (solvente auxiliar).

#### **3.4.1.2 Veículo/Resina**

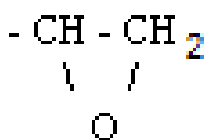
A resina de caráter não volátil serve para aglutinar as partículas de pigmentos, culminando na formação do filme protetivo. Sendo o componente que



determina às principais características de uma tinta como: secagem, dureza, brilho, aderência, elasticidade, resistência <sup>[4-6,12]</sup>.

Uma grande pluralidade de resinas são empregadas na fabricação de revestimentos orgânicos, todavia pretende-se atentar as características das resinas epóxi por fazerem parte da composição do revestimento estudado. A obtenção de um revestimento orgânico a base epóxi, ocorre a partir de resinas de caráter polimérico, as quais possuam grupo glicídila, conforme ilustrado na Figura 3. Alguns óleos e óxidos possuem este mesmo grupo funcional em sua molécula, todavia devido à falta de características poliméricas não podem ser utilizados para obtenção deste tipo de resina <sup>[4]</sup>.

FIGURA 3 GRUPO GLICIDILA UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DE TINTAS EPÓXI.



FONTE: O autor

A Figura 4 mostra a transformação de uma olefina em um grupo epóxi, a denominação de olefinas, se atribui a hidrocarbonetos de cadeia aberta com pelo menos uma insaturação na cadeia. Esta reação é conhecida desde o início do século XX, contudo somente foi industrializada algumas décadas depois (1940). Sua reação de cura resulta em um retículo tridimensional, o qual é de grande importância na definição de propriedades físicas e químicas deste revestimento. Em um revestimento orgânico de base epóxi, o processo de cura pode ser por diversos tipos de reação, uma vez que o grupo glicídila tem uma grande reatividade com as mais variadas funções químicas, formando retículos tridimensionais com os mesmos <sup>[4]</sup>.

FIGURA 4 REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO



FONTE: Fazenda(1993)

De grande importância nesse processo de cura estão os agentes reticulantes, que são em geral: aminas, amidas ou isocianatos incorporados nas formulações em percentual máximo de 15% do montante de resina epóxi utilizada na formulação, para que não interfiram na densidade de ligações do polímero formado após a cura. Como agentes reticuladores mais comuns, tem-se as aminas e poliaminas que permitem a obtenção de tintas de alto teor de sólidos, cuja aplicação possibilita a obtenção de filmes de espessura superior a 200 µm com apenas poucas demãos do revestimento<sup>[4]</sup>.

Os agentes reticulantes, também conhecidos como agentes de cura, são pré-polímeros que, além de iniciar o processo de polimerização da resina epóxi, agregam outras características ao filme protetivo. Os agentes reticulantes estão dividido em cinco grupos<sup>[4]</sup>:

- Grupo poliamida: utilizado geralmente quando a tinta epóxi será um *primer* ou intermediário. Agregando melhor resistência a umidade e imersão, conferindo ao filme protetivo flexibilidade, resistência a impacto e aderência ao substrato;

- Grupo poliamina: utilizado em *primer* ou intermediário com mais frequência, sendo comumente aplicado em resinas epóxis como agente de cura, quando esta tiver a finalidade de acabamento. As características atribuídas ao filme protetivo por este agente são: alta resistência a produtos químicos, umidade, solventes e elevada resistência física (abrasão);

- Grupo de isocianatos: são utilizados apenas em *primer*, principalmente para atribuir melhor aderência a aços galvanizados, em geral, metais não ferrosos, alumínio e compósitos;

- Grupo fenolkamina: este grupo tem como principal vantagem possibilitar o maior controle no tempo de cura. Sua utilização confere resistência à umidade e produtos químicos, flexibilidade e odor suave durante a aplicação;

- Grupo acetimina: sua maior vantagem em relação aos demais é possibilidade de aplicação em ambientes com alto teor de umidade.

Durante a aplicação as resinas epóxi encontram-se em solução, sendo elas solúveis em solventes oxigenados. A mistura de solventes oxigenados com solventes de hidrocarbonetos aromáticos, para sua diluição durante a aplicação, é possível, visando uma redução de custo com a matéria prima. Com algumas modificações em sua formulação, as resinas epóxi podem ser utilizadas em sistemas

de solvente aquoso com alto teor de sólidos, semelhante à resina a base de solventes orgânicos, sem que essa substituição do solvente altere as propriedades de alta resistência química, alta adesão e resistência a abrasão que são características de revestimentos base epóxi. E em contra partida, sua baixa resistência ao intemperismo se mantém, ocasionando, quando exposta aos raios ultra violeta, um prejuízo em sua aparência (amarelecimento) e a inicialização do processo de calcinação <sup>[4]</sup>.

Em relação a possibilidade de agregar um alto teor de sólidos em suas formulações, as resinas epóxis contribuem para efeitos protetivos superiores, tendo camadas mais espessas. Os sólidos contidos no filme protetivo ocasionam mudanças no caminho de fluídos e outros agentes agressivos pela matriz polimérica, proporcionando uma menor permeabilidade ao revestimento, bem como um efeito protetivo de barreira maior <sup>[4-6,12]</sup>.

#### 3.4.1.3 Aditivos

Utilizados para proporcionar propriedades ou características especiais, os aditivos em revestimentos orgânicos são usados, a princípio, em pequenas quantidades, causando grandes alterações nas mais diversas características físicas e químicas (tempo de cura, resistência a corrosão, plasticidade ao revestimento, antiespumante, nivelador). Todavia é possível formular perfeitamente uma tinta sem eles <sup>[5,14-15]</sup>.

#### 3.4.1.4 Pigmentos

Os pigmentos fazem parte da formulação das tintas, com várias finalidades como: proteção contra raios ultra violeta (UV), proporcionar um efeito anticorrosivo, melhoria da estética do filme. Estes sólidos insolúveis, que permanecem no filme intactos, podem ser adicionados às tintas que serão utilizadas como camadas de *primer*, intermediárias ou de acabamento. Sendo a camada do esquema de pintura, a qual pertencerá, fator determinante para a escolha do pigmento a ser adicionado, que dentro desta camada desempenhará função específica de acordo com as particularidades desta <sup>[7,16-19]</sup>.

- Quando adicionado ao *primer* em contato direto com o substrato metálico, o pigmento realizará uma proteção eletroquímica sobre o substrato metálico, através de revestimentos galvânicos ou de passivação, podendo também contribuir para as propriedades de barreira do revestimento, por meio da formação de precipitados de compostos sólidos (óxidos, sais insolúveis e hidróxidos), produtos característicos da corrosão de pigmentos metálicos [6-7,16-26];

- Quando adicionado a camada do intermediário, os pigmentos atuam dentro da matriz polimérica através do efeito barreira, que aumenta o caminho de difusão dos agentes corrosivos pela matriz polimérica ou o aumento da espessura total do esquema protetivo [8,25-26];

- Quando adicionado a camada de acabamento, os pigmentos contribuem para proteção contra a ação intempéries, proteção contra raios UV, permeabilidade do sistema, estética [18].

Independente da camada a qual o pigmento irá ser agregado, sua eficiência dentro deste filme tem dependência direta com a quantidade adicionada a tinta, sendo esta quantidade denominada *Pigment Volume Content (PVC)*, que se refere a quantidade em volume do pigmento no filme seco de tinta. Essa quantidade em tintas à base epóxi, geralmente são superiores a 60% podendo chegar até 85%. As formulações de baixo teor de pigmento tem como propriedades uma grande reflexibilidade de luz, alta permeabilidade, brilho e baixa porosidade, sendo mais indicadas para camadas de acabamento ao contrário das com alto teor que são indicadas como *primer* e intermediários. Sua utilização em concentrações superiores a 60% tem agregado grande valor na proteção contra corrosão [7,12].

Além da concentração do pigmento na formulação, o formato da partícula tem acentuado o efeito protetivo obtido, estudos mostram resultados muito satisfatórios quando se emprega pigmentos lamelares na formulação da tinta. Os resultados superiores estão associados a formação de múltiplas camadas, próximas e paralelas ao substrato, de tal modo que ocorre intercalação e sobreposição de camadas sobre o substrato, fator que contribui para diminuir a permeabilidade do filme, conseqüentemente uma melhor resistência a corrosão [22,27-28].

#### 3.4.1.5 Óxido de ferro micáceo

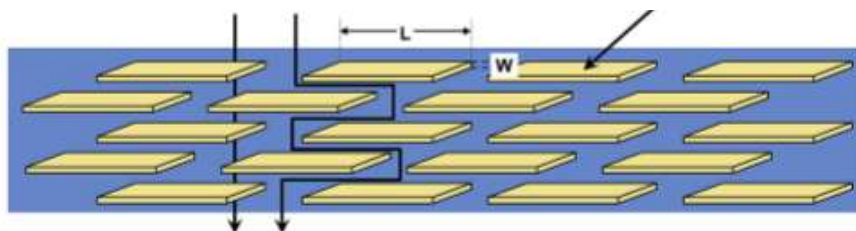
Dentre os vários pigmentos lamelares utilizados, apenas o óxido de ferro micáceo será abordado, devido ao efeito protetivo contra corrosão ser objeto deste estudo, quando adicionado a formulação de uma tinta intermediária na sua forma lamelar. Sendo este pigmento bem conhecido, pois há mais de um século, em alguns países, já era utilizado para proteção do aço, em monumentos históricos como a Torre Eiffel e a ponte do porto de Sidney, que são protegidos contra a ação da corrosão, pela aplicação constante de tintas com pigmentos de óxido de ferro micáceo<sup>[20-21]</sup>.

Como já citado, a utilização do óxido de ferro micáceo não é novidade, entretanto, atualmente, devido às exigências ambientais estarem mais rigorosas, sua aplicação tornou-se uma opção bem quista. Tem chamado a atenção principalmente por atender os requisitos de ser ecologicamente correto (natural e não tóxico) e de possuir alta eficiência na proteção contra corrosão. No entanto, não é apenas seu formato de partículas lamelares que é benéfico para a proteção de materiais metálicos, outras características do óxido de ferro micáceo são de grande valor para fabricação de tintas, dentre elas<sup>[8,20-22,24]</sup>:

- Sua resistência a produtos químicos, tanto alcalinos quanto ácidos diluídos, com exceção do ácido clorídrico;
- Sua forma lamelar possibilita a reflexão dos raios UV sobre o revestimento, protegendo contra a deterioração do polímero por radiação;
- Redução da permeabilidade do revestimento, pois o efeito barreira sobre a passagem de fluídos é atribuído a sua forma lamelar semelhante a mica. No entanto, quimicamente o óxido de ferro micáceo vem da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), não tendo nenhuma semelhança química com a mica que vem da moscovita ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ).

A Figura 5 exemplifica a redução da permeabilidade do revestimento, demonstrando o esquema do caminho que um eletrólito precisa percorrer, para contornar partículas lamelares de pigmento dentro de um filme protetivo.

FIGURA 5 ILUSTRAÇÃO DO ACRÉSCIMO DE PERCURSO POR UM ELETRÓLITO QUANDO UTILIZADAS PARTÍCULAS DE PIGMENTOS LAMELARES NO REVESTIMENTO ORGÂNICO.

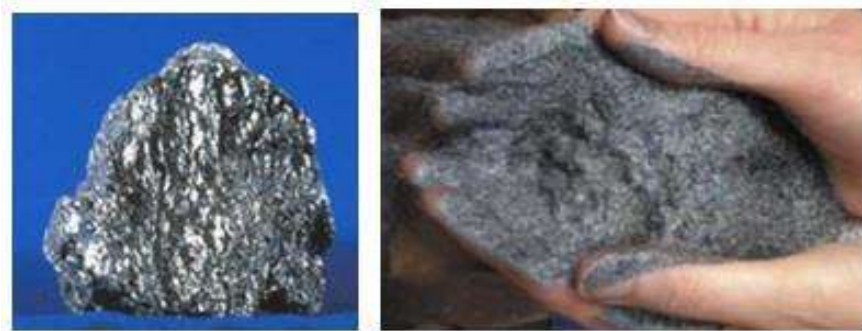


FONTE: W. McKeen<sup>[18]</sup>

Seus benefícios vão além da melhora no efeito barreira, o óxido de ferro micáceo contém uma forma especial de hematita com propriedades como: ligeiramente condutor, possui inércia química e exibe potencial galvânico em relação a um eletrodo de hidrogênio de  $-0.300\text{ V}$  muito próximo ao da escala do aço. Esses efeitos agregados a uma boa impermeabilidade do revestimento orgânico, contribuem para uma baixa densidade de corrente necessária para o início da corrosão. Outro fator interessante é a possibilidade de utilização do óxido de ferro micáceo em tintas onde o solvente principal pode ser a água, da mesma forma que se utiliza para tintas com solventes orgânicos<sup>[22-23, 27]</sup>.

Cabe aqui ressaltar que o óxido de ferro micáceo possui algumas restrições como: não ser um bom pigmento para tinta de fundo como o fosfato de zinco ou o zinco metálico, o zarcão e o cromato de zinco (estes dois praticamente eliminados das tintas por conterem metais pesados como chumbo e cromo) e sua coloração cinza escuro não permite utilização em tintas de acabamento, quando estas necessitam ser de cores claras. Em relação a coloração, pode-se obter uma coloração um pouco mais clara com a mistura de zinco metálico ao óxido de ferro micáceo, desde que seja em proporções baixas de zinco na mistura. Nas Figuras 6 e 7 estão as imagens dos pigmentos de óxido de ferro lamelar e amorfo, onde é possível perceber visualmente sua diferença de coloração, sendo também o micáceo de cor acinzentada, facilitando sua incorporação em revestimentos de cores mais claras, não sendo um empecilho, tendo em vista que sua principal utilização seja em tintas industriais, onde a coloração não é tão problemática, uma vez que se usa tintas mais escuras na maioria das vezes<sup>[15,18,20,29]</sup>.

FIGURA 6 FOTO DA ROCHA DE ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO E DO PIGMENTO DE ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO PRONTO PARA USO.



FONTE: Braschemical e Sq Brasil<sup>[30-31]</sup>

FIGURA 7 FOTO DA ROCHA DE ÓXIDO DE FERRO AMORFO E DO PIGMENTO DE ÓXIDO DE FERRO AMORFO PRONTO PARA USO.



FONTE: Braschemical e Sq Brasil<sup>[30-31]</sup>

Quanto à utilização do óxido de ferro micáceo nas camadas intermediárias e de acabamento, são inúmeras as suas vantagens<sup>[9,11,20,22, 27-28,32]</sup>.

- Sua estrutura lamelar reflete a radiação solar em alto grau, quando utilizado em camadas de acabamento, esta propriedade faz com que a resina da tinta seja protegida por muitos anos da ação destrutiva da radiação UV da luz do sol sobre os polímeros, sendo utilizado até em vernizes para madeira com esta finalidade;

- Proporciona uma barreira física muito eficiente, tanto pelo formato de suas partículas quanto pelo aumento da espessura de camada intermediária, que causam um aumento no caminho da difusão de umidade na forma de vapor de água, oxigênio e outros eletrólitos corrosivo pela matriz polimérica, dificultando a corrosão dos materiais.

Em comparação ao óxido de ferro amorfo a hematita lamelar, como é conhecido o óxido de ferro micáceo, difere em cor e formato de partículas. Suas partículas de estrutura lamelar divergem da forma geométrica do óxido comum de partículas esféricas. Por seu formato de partícula o óxido de ferro micáceo também auxilia na resolução de cantos vivos ou quinas durante aplicação, diminuindo e até eliminando a necessidade de chanfrar (arredondar) as arestas ou cantos vivos, um benefício muito apreciado na execução de manutenção industrial, quando se aplica tintas industriais com óxido de ferro lamelar na proteção de equipamentos e estruturas industriais<sup>[20]</sup>.

### 3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para caracterização das propriedades químicas e estruturais dos pigmentos de óxido de ferro e óxido de ferro micáceo, utilizou-se as técnicas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Após a caracterização dos pigmentos, avaliou-se se a mudança destes causou alguma interferência na cinética da cura da camada intermediária, como forma de averiguar se houve alterações significativas na cinética da cura, optou-se pela aplicação de espectroscopia de onda difusa (DWS).

Para avaliar as alterações atribuídas à camada intermediária, em relação a proteção contra corrosão, utilizou-se técnicas de espectroscopia de impedância



eletroquímica (EIS) e potencial de circuito aberto (OCP). A seguir são descritos detalhes do princípio das técnicas utilizadas neste trabalho para melhor entendimento da motivação do uso das mesmas.

### **3.5.1 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman consiste na aplicação de um feixe de radiação laser monocromática, o qual incide sobre pequenas áreas da amostra. O espalhamento dessa luz é um processo de dois fótons, no qual um fóton incidente é absorvido, excitando o sistema que em seguida emite um segundo fóton para retornar à sua condição original. Em relação ao segundo fóton pode-se ter duas condições de retorno: a primeira na qual este fóton tem a mesma energia, mas com direção diferente (espalhamento elástico) e a segunda forma seja este fóton emitido com energia e direção diferentes (espalhamento inelástico - Efeito Raman) <sup>[33-34]</sup>.

Essa incidência de luz inelástica (cada composto ou substância propaga de forma única) funciona como uma digital que é específica e única de cada elemento e/ou substância. Com base na propriedade de propagação de luz a técnica de espectroscopia Raman é capaz de fornecer algumas informações importantes e uma boa visualização do processo físico envolvido. Optou-se por aplicá-la às amostras de pigmentos de óxido de ferro, com o intuito de certificar que se tratava do mesmo composto químico em ambas amostras de óxido de ferro, utilizadas como pigmentos na composição do intermediário avaliado <sup>[33-36]</sup>.

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman, eliminaram a possibilidade de que as mudanças atribuídas ao intermediário contra corrosão possam ser de caráter químico, uma vez que foi caracterizada a mesma composição química para ambos os pigmentos conforme apresentado no capítulo de Resultados e Discussão.

### **3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

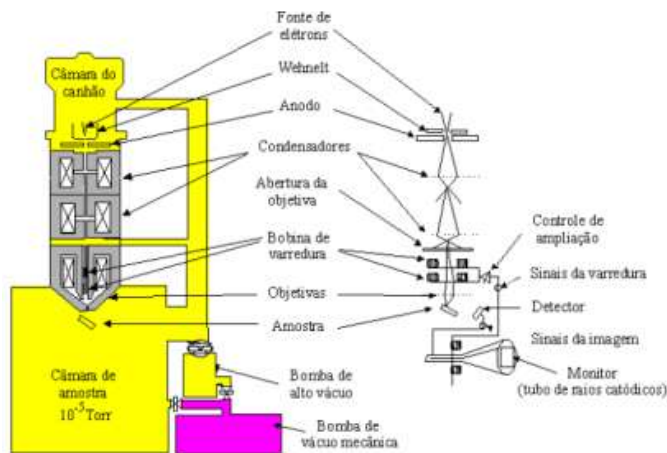
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite uma ampliação de até 300.000 vezes a área a ser analisada, por utilizar um feixe de elétrons gerado por filamento de tungstênio acelerado através de um diferencial de potencial. Com o auxílio de lentes magnéticas que transformam este feixe em um fino feixe de

elétrons dentro da coluna óptica e os direcionam sobre a superfície da amostra no vácuo. Essas lentes, em conjunto com dois pares de placas de deflexão colocados antes das lentes, fazem com que os elétrons colimados rastreiem toda superfície da amostra, ocorrendo uma interação. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem [37-38].

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura permite com extrema rapidez e precisão obter informações como micromorfologia do material e fraturas na estrutura [39-40].

A Figura 8 mostra um esquema genérico do equipamento de microscopia eletrônica de varredura com seu compartimento de vácuo e lentes. Com base nos parâmetros de informação que esta técnica de MEV oferece e sua simplicidade operacional, optou-se por ela para caracterização da geometria e morfologia dos pigmentos de óxido de ferro, podendo assim verificar a diferença entre as geometrias do óxido de ferro e óxido de ferro micáceo.

FIGURA 8 COLUNA E CÂMARA DE AMOSTRA DO MEV.



FORNE: OREFICE<sup>[39]</sup>

### 3.5.3 Espectroscopia de onda difusa (DWS)

A espectroscopia de onda difusa (DWS) é uma extensão da técnica do espalhamento de luz dinâmico clássico (DLS) para meios concentrados e opacos. Consiste na projeção de uma luz de laser de baixa potência sobre o material a ser

analisado, onde uma parte da luz incidente é absorvida pela amostra e outra parte é retro espalhada no meio, se a amostra tiver propriedades difusas de luz. Parte da luz retro espalhada é captada por uma câmara CCD sem lente deslocada em 10 graus e localizada no mesmo cabeçote da fonte de laser. A câmara CCD gera então uma imagem peculiar da luz de aparência granular conhecida como *speckle*, semelhante a fotografia de uma imagem de chuviscos da tela de uma TV preto e branco, isto é, com pixels brancos e pixels cinza. Esta aparência granular não se relaciona as propriedades macroscópicas ou microscópicas da amostra, ela se relaciona com o formato e tamanho da distância do ponto de laser com a amostra<sup>[41]</sup>.

À medida que dentro da amostra ocorrem movimentos de partículas, há alterações do índice de refração de luz e outros tipos de movimentações relacionados a rearranjos estruturais; esses movimentos causam alterações temporais na dispersão de luz na amostra e alterações nas imagens de salpico da intensidade de luz<sup>[42-43]</sup>. A Figura 9 mostra o princípio de funcionamento da técnica de DWS.

FIGURA 9 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DA TÉCNICA DE DWS.



FONTE: O autor adaptada de BERTON<sup>[45]</sup>

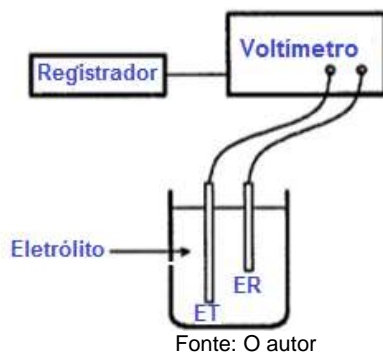
Essas movimentações internas na estrutura e de índice de refração de luz são muito intensas, quando se trata de uma amostra de revestimento orgânico durante o processo de cura. A formação do filme passa por processos de grande movimentação como: evaporação do solvente, nivelamento e difusão das partículas. Após o filme estar completamente formado, essas movimentações se estabilizam, praticamente cessam, o que leva a uma constância na flutuação de imagens do salpico. O tempo de correlação  $\tau$  entre as imagens de salpicos associado a cura do

filme de tinta permite que a técnica de DWS seja usada com grande precisão para determinação de processos de secagem e/ou cura em filmes orgânicos, pois através dela pode-se determinar o fator de fluidez, com unidade Hz, que é o inverso do tempo de correlação das imagens. Aqui é importante ressaltar que ao ser gerada uma imagem pela câmara CCD esta é tomada como imagem referência e somente será considerada uma nova imagem quando a próxima for diferente em relação a sua referência em pelo menos 63% (em relação a posição dos pixels branco e pixels cinza). O tempo entre essa nova imagem e a sua imagem de referência é o tempo de correlação  $\tau$ . A técnica de espectroscopia de onda difusa (DWS) já é bem consolidada para obtenção de perfis da cinética de cura em revestimentos orgânicos e materiais opacos<sup>[41-44]</sup>. Para a análise dos dados é feita uma representação gráfica do fator de fluidez (Hz) em função do tempo, que resulta no perfil da cinética de cura ou secagem do filme analisado.

#### **3.5.4 Potencial de circuito aberto (OCP)**

Com a técnica de potencial de circuito aberto (OCP ou Eca) pode-se obter o potencial de corrosão de um material metálico, quando em contato com uma solução de baixa resistividade elétrica, a corrosão deste material gera um potencial de corrosão característico. A medida de OCP consiste em medir o potencial do material em estudo no meio corrosivo em relação a um eletrodo de referência empregando um voltímetro de alta impedância<sup>[46,47]</sup>. A Figura 9 mostra o esquema de montagem de um experimento de OCP, no qual o material em estudo é designado como eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER).

FIGURA 10 ESQUEMA DE MEDIDAS DE OCP.



Em estudos eletroquímicos as medidas de OCP são de grande valia para análise de processos como: transferência de cargas, fenômenos de superfícies, evolução de processos corrosivos e outros processos que se desenvolvem em função do tempo<sup>[47]</sup>.

### 3.5.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica de estado estacionário que consiste na aplicação de um sinal alternado (corrente ou potencial de onda senoidal) de pequena magnitude e se observa a maneira pela qual o sistema segue a perturbação no estado estacionário, tudo de forma que o sistema não saia do seu estado de equilíbrio. A resposta que se obtém pode ser chamada de resistência generalizada, pois a medida de impedância eletroquímica é a medida da resistência a passagem do fluxo de elétrons, esta resistência generalizada perdura até o momento que o sistema retorna a seu estado de relaxamento<sup>[48-52]</sup>. É importante ressaltar que o sinal alternado é aplicado ao sistema polarizado DC, ou seja, sobre um sinal contínuo.

Ao aplicar o sinal, que pode ser na forma de potencial sobre a célula eletroquímica, se obtém uma resposta em forma de corrente, quando este sinal está em corrente obtém-se um potencial como resposta. Com base na resposta obtida, é possível extrair dados sobre: a cinética de difusão do sistema eletroquímico, seus

mecanismos de reação contra a corrosão, funcionamento de inibidores de corrosão, estado dos revestimentos (inorgânicos ou orgânicos), permeabilidade.

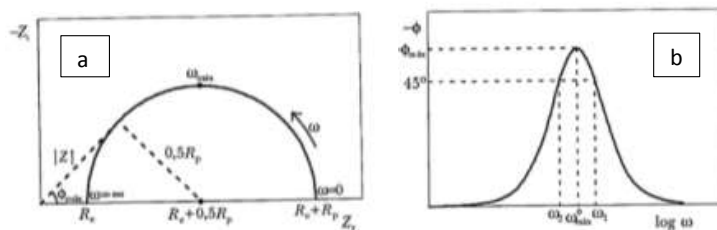
A EIS apresenta duas vantagens muito importantes <sup>[48-49]</sup>:

- Aplicação de uma perturbação de pequena amplitude, frequentemente na faixa de 5 mV a 10 mV pico-a-pico. Formas de onda de excitação desta amplitude causam perturbações mínimas na eletroquímica do sistema de análise, reduzindo os erros causados durante a medição, quando se aplica grandes perturbações;

-Talvez a principal vantagem da EIS é que pode-se usar um modelo puramente elétrico para representar um sistema eletroquímico. Uma interface de um eletrodo submetido a uma reação eletroquímica é tipicamente análoga a um circuito elétrico que consiste em uma combinação específica de: resistores, capacitores, indutores. Podendo aproveitar esta analogia usando a teoria de circuito AC estabelecido, para caracterizar um sistema eletroquímico em termos de seu circuito equivalente.

As respostas são avaliadas por gráficos, os mais conhecidos são o de Nyquist e Bode, ambos com suas vantagens e desvantagens. O gráfico de Nyquist também conhecido como Argand ou Cole-Cole é gerado a partir do número de frequências aplicadas, que resultam numa resistência e uma capacitância colocadas em gráfico em um plano cartesiano conforme a Figura 11a. Outro gráfico muito utilizado é o de Bode, o qual apresenta no plano cartesiano um terceira coordenada, a frequência, além da resistência e capacitância conforme a Figura 11b.

FIGURA 11 (a) GRÁFICO DE NYQUIST E FIGURA (b) GRÁFICO DE BODE



Fonte: wolipec

As informações apresentadas pelos gráficos de gráficos de Nyquist e Bode podem ser transformadas em representações através de circuitos elétricos

equivalentes, os quais permitem a melhor compreensão dos fenômenos de corrosão investigados pela técnica de EIS. As comparações dos componentes da célula eletroquímica com o circuito elétrico são<sup>[48-59]</sup>:

- A resistência do eletrólito ( $R_e$ ) consiste na resistência que o eletrólito possui ao fluxo de elétrons. Quando comparada ao valor da resistência do revestimento orgânico a resistência do eletrólito é muito inferior, podendo até ser desconsiderada em alguns casos. Alguns autores costumam citá-la como resistência entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho;

- A resistência do revestimento ( $R_c$ ) funciona como um indicativo da deterioração do filme em função do tempo de imersão no eletrólito, devido à penetração do eletrólito através de poros ou regiões no revestimento. A resistência do revestimento é diretamente ligada ao fluxo iônico, sendo correto afirmar que o decaimento do seu valor é indício forte de início de corrosão. É muito comum ocorrer um súbito aumento nos valores de corrosão após algum tempo, contudo esses valores são atribuídos ao preenchimento dos poros do revestimento por produtos de corrosão, que geralmente possui um caráter de baixa solubilidade, ocasionando assim um efeito barreira temporário;





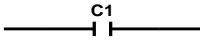


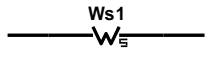


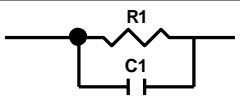


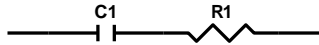

- A resistência a transferência de cargas iônicas ( $R_t$ ), sendo associada as reações ocorridas na célula eletroquímica, é inversamente proporcional a taxa de corrosão;

- A capacitância do revestimento ( $C$ ) pode ser associada a absorção de água pelo filme, possibilitando sua determinação em qualquer período do experimento. Sua relação com o tempo é complexa e dependente de deterioração microscópica do revestimento. Tem excelente reprodutibilidade em relação aos demais elementos de circuito, porém se faz necessário tomar cuidado, pois a utilização de capacitores pode levar a erros sistemáticos, devido ao revestimento orgânico não ter o comportamento de um capacitor ideal. Para minimizar este erro, pode-se fazer uso de um elemento constante de fase (CPE), que fornecerá informações mais detalhadas sobre o comportamento não ideal do capacitor;

- A impedância de Warburg ( $W$ ) mede constantes de difusão, isto é, mede o processo de relaxação do transporte de massa ligado a redução da oxidação. Quando seu valor é alto corresponde a longos caminhos de difusão, ou seja, um coeficiente de difusão pequeno indica caminhos curtos para o eletrólito percorrer.

Para melhor compreensão das representações gráficas de Nyquist e Bode, quando transformadas em circuitos elétricos, a Tabela 2 faz as devidas correlações entre os elementos gráficos de Nyquist e Bode, com a componente do circuito elétrico atribuída a eles.

TABELA 2 CIRCUITO ELÉTRICOS E SUAS REPRESENTAÇÕES

Nyquist $-Z_{im}$ versus $Z_{real}$	Circuito	Bode $ \log Z $ versus $ \log \omega $
		
		
		
		
		

Fonte: O autor

Para montagem do experimento é necessário utilizar um analisador de repostas de frequência, que possa gerar e receber sinais alternados, acoplado a um potenciostato, ambos interfaceados a um computador. O sistema eletroquímico para as medidas de EIS normalmente utiliza três eletrodos: sendo o eletrodo de trabalho o material a ser analisado (geralmente metálico), o contra eletrodo usualmente de platina e por fim um eletrodo de referência com potencial conhecido. Para o presente trabalho foi empregado o de Ag/AgCl como referência. Dependendo do estudo, o sistema eletroquímico pode ser constituído de dois ou quatro eletrodos se necessário<sup>[53-59]</sup>.

A técnica de EIS há muito tem sido usada com sucesso, como ferramenta para análise da eficácia de sistemas protetivos contra a corrosão.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, a preparação e pintura dos corpos de prova foi executada na empresa *RENNER Coatings*, empresa a qual também forneceu as amostras de resinas e pigmentos para realização dos testes de caracterização dos pigmentos e perfil cinético do filme. Toda a parte experimental das caracterizações, medição do perfil cinético do filme e medidas eletroquímicas foi executada e desenvolvida nas instalações do Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica (ISI-EQ).

### 4.1 LISTA DE MATERIAIS

Contra eletrodo de platina;

Corpos de prova de aço ASI1020;

Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado com KCl,

Espectrofotômetro de onda difusa, Formulacion modelo Horus®;

Espectrofotômetro Raman, Buker, modelo Senterra®;

Fita dupla face condutora de grafite;

Medidor de camada, Byko modelo test 8500;

Microscópio eletrônico de varredura, Hitachi modelo TM 3000;

Potenciostato/galvanostato, Ametek modelo 4000;

Potenciostato/galvanostato Autolab;

Software OPUS;

Software Versa studie 2.44

Solução de NaCl 3,5%;

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PIGMENTOS ÓXIDO DE FERRO ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) E ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - MIO) POR RAMAN E MEV.

Não foi necessário nenhum tipo de preparação na amostra em relação a redução de tamanho, pois os pigmentos de óxido de ferro e óxido de ferro micáceo já estão em granulometria adequada para as análises de MEV e Raman, com partículas entre 5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  e quantidade suficiente, para utilizar amostras em separado para cada análise.

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura, utilizou-se o equipamento de bancada, marca Hitachi modelo TM3000 com o auxílio do software TM 3000, para visualizar as imagens. As amostras dos pigmentos foram fixadas sobre um porta amostra, com o auxílio de fita dupla face condutora de grafite, própria para o equipamento de MEV. Na Figura 12 está o registro fotográfico do equipamento de MEV utilizado nas análises.

FIGURA 12 MICROSCOPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA, UTILIZADO NAS ANÁLISES DA GEOMETRIA DAS PARTÍCULAS DOS PIGMENTOS DE ÓXIDO DE FERRO E ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO.



FONTE: O Autor

Para executar a análise de espectroscopia Raman, foi espalhado, com o auxílio de uma espátula, o pigmento sobre lâmina de vidro, pois como já mencionado anteriormente, o mesmo estava em condições de análise. Cada pigmento foi analisado separadamente pelo equipamento de marca Bruker modelo Senterra® e, para obtenção dos gráficos, utilizou-se em conjunto o software OPUS. A Figura 13 mostra o equipamento o qual foi utilizado para executar as análises de espectroscopia Raman.

FIGURA 13 ESPECTROFOTÔMETRO RAMAN, UTILIZADO PARA CONFIRMAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PIGMENTOS DE ÓXIDO DE FERRO E ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO.



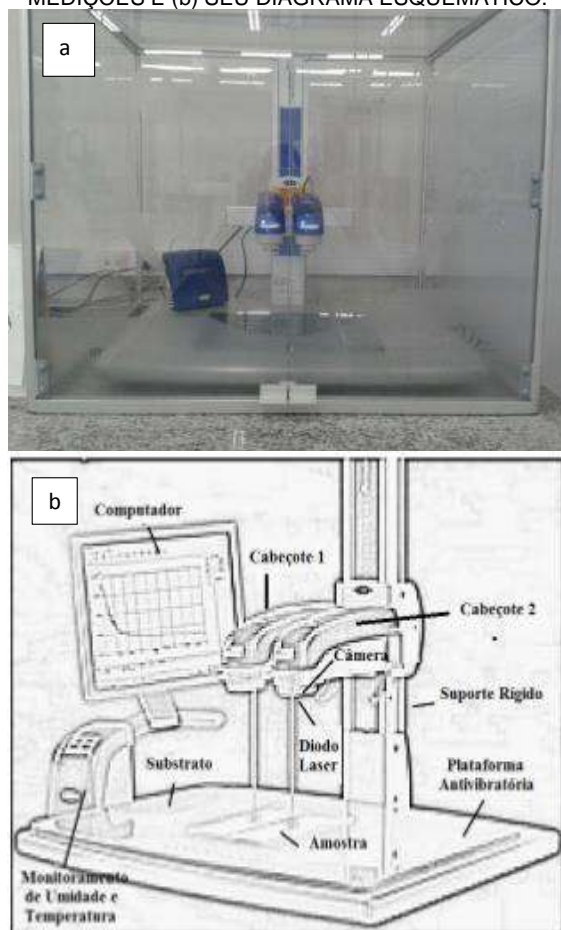
FONTE: O Autor

#### 4.3 DETERMINAÇÃO DO PERFIL CINÉTICO, POR ESPECTROSCOPIA DE ONDA DIFUSA – DWS

As amostras foram aplicadas sobre substrato de vidro, com auxílio de um extensor padrão para produzir um filme de espessura úmida de 200  $\mu\text{m}$ . O primeiro filme de tinta foi constituído de resina epóxi (Bisfenol A + solventes aromáticos) com óxido de ferro na proporção de 80 % em massa do filme seco e, no segundo filme, uma resina epóxi (Bisfenol A + solventes aromáticos) com óxido de ferro micáceo na proporção de 80 % em massa do filme seco.

Para a determinação do tempo e do perfil da cinética de cura de cada amostra, utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Onda Difusa (Diffusion Wave Spectroscopy - DWS). O equipamento utilizado na técnica foi da marca Formulaction modelo Horus®, instalado sobre uma base de alumínio, para minimizar vibrações de fontes externas. Fixado sobre uma haste vertical estão os dois cabeçotes, sendo cada cabeçote ótico ligado a uma câmera CCD sem lente (padrão de 320 pixels x 240 pixels com uma taxa máxima de quadro de 30 imagens/s) e um laser, a fonte de luz laser é um diodo laser padrão de potência 0,9 W e comprimento de onda de 655 nm. A análise foi realizada por um período de tempo de 24 horas em ambiente com temperatura e umidade monitoradas. A Figura 14a mostra o equipamento utilizado na realização do experimento e a 14b um diagrama esquemático do equipamento.

FIGURA 14 (a) APARELHO DE ESPECTROSCOPIA DE ONDA DIFUSA, UTILIZADO NAS MEDIÇÕES E (b) SEU DIAGRAMA ESQUEMÁTICO.



FONTE: 14a O autor e 14b Berton <sup>[45]</sup>

#### 4.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ANÁLISE DE EIS E OCP

Foram utilizados para confecção dos corpos de prova, aço carbono AISI 1020. A Tabela 3 a seguir descreve o sistema de pintura, o qual os corpos de prova foram submetidos, antes dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e potencial de circuito aberto (OCP). A camada de pintura aplicada foi medida através do equipamento Byko-test 8500.

TABELA 3 - SISTEMAS DE PINTURAS APLICADO AOS CORPOS DE PROVA

	Sem Mio	Com mio
<b>Jateamento</b>	Com granalha de aço 5 µm a 10 µm, até obtenção de rugosidade equivalente a S 2 <sup>1/2</sup> [60-61].	Com granalha de aço 5 µm a 10 µm, até obtenção de rugosidade equivalente a S 2 <sup>1/2</sup> [60-61].
<b>Limpeza</b>	Limpeza com o auxílio de querosene industrial.	Limpeza com o auxílio de querosene industrial.
<b>Aplicação de primer Rezinc PEZ 870, rico em partículas de zinco, com teor de 80% do filme seco. A camada final ficou com espessura aproximada de 104 µm.</b>	Aplicação de primer Rezinc PEZ 870, rico em partículas de zinco, com teor de 80% do filme seco. A camada final ficou com espessura aproximada de 100 µm.	Aplicação de primer Rezinc PEZ 870, rico em partículas de zinco, com teor de 80% do filme seco. A camada final ficou com espessura aproximada de 104 µm.
<b>Intermediário a base de resina epóxi (Bisfenol A+ solventes aromáticos) com pigmentos de óxido de ferro amorfo camada final de 148 µm.</b>	Intermediário a base de resina epóxi (Bisfenol A+ solventes aromáticos) com pigmentos de óxido de ferro micáceo camada final de 120 µm.	Intermediário a base de resina epóxi (Bisfenol A+ solventes aromáticos) com pigmentos de óxido de ferro amorfo camada final de 148 µm.
<b>Acabamento</b>	Não aplicado.	Não aplicado.

Fonte: o autor

Não foi aplicada a camada de acabamento, pois não era objeto do estudo. Após o tempo necessário de cura para o sistema de proteção (48 horas), foi lixada uma lateral pequena para servir de contato elétrico do eletrodo de trabalho. A célula eletroquímica consistiu em colar nos corpos de prova, copos de plásticos de aproximadamente 50 ml e, após colagem, ficou exposta uma área de trabalho de aproximadamente 15 cm<sup>2</sup>. Para a colagem dos copos de plástico utilizou-se resina epóxi, sendo os copos mergulhados suas bordas e, em seguida, fixados no corpo de prova. Após 24 horas aplicou-se uma nova camada de resina nas bordas dos copos, para garantir a vedação e, na sequência, foi cortado o topo dos copos de plástico para poder inserir o eletrólito líquido, neste estudo, NaCl aquosa na concentração de 3,5% em massa.

Na Figura 15 está apresentado o registro fotográfico do arranjo da primeira parte da célula eletroquímica após o término da colagem dos copos nas amostras,

sendo os testes iniciados 24 horas depois da última aplicação de resina para vedação. Cada amostra foi preparada em triplicata, para que no mesmo corpo de prova, fossem feitos os testes de OCP e EIS.

FIGURA 15 REGISTRO FOTOGRÁFICO DO SISTEMA DE DISPOSIÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SOBRE CHAPA DE AÇO COM ESQUEMA DE PINTURA ESTUDADO.



FONTE: O autor

#### 4.5 MONTAGEM DO SISTEMA PARA AS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS DE EIS

As células eletroquímicas foram montadas de acordo com a Figura 16a, de tal maneira que a região de interesse da amostra ficasse imersa no eletrólito, no caso solução aquosa de NaCl a 3,5 %; na Figura 16b o equipamento potenciostato/galvanostato utilizado para a aplicação dos sinais DC e AC. O eletrodo de referência utilizado foi o de prata/cloreto de prata saturado com KCl e o contra eletrodo uma grade de platina. O potenciostato/galvanostato foi da marca Ametek modelo 4000 e para coleta de dados utilizou-se o programa VersaStudio versão 2.44. As medidas foram obtidas na faixa de frequência entre 100 kHz a 100 mHz, com uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV pico a pico.

A periodicidade inicial das medidas foi de 24 horas, após a primeira semana esta periodicidade aumentou, sendo efetuada uma medida por semana, devido a estabilidade do sistema.

FIGURA 16 (a)REGISTRO FOTOGRÁFICO DA PARTE EXPERIMENTAL (AMOSTRA MAIS ELETRODOS DE TRABALHO, CONTATO E REFERÊNCIA – CÉLULA ELETROQUÍMICA) E (b) O POTENCIOSTATO/ GALVONOSTATO UTILIZADO NAS MEDIDAS.

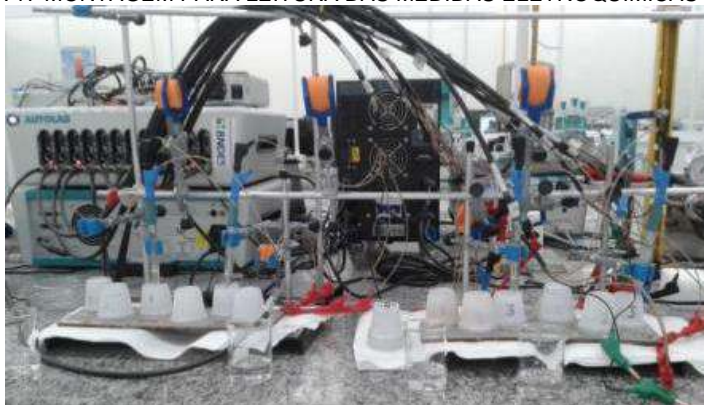


FONTE: O autor

#### 4.6 MONTAGEM DO SISTEMA DE MEDIDAS ELETROQUÍMICAS DE OCP.

Foram realizadas medidas de monitoramento do OCP, utilizando uma das amostras preparadas em triplicatas conforme mostra a Figura 15. A princípio com periodicidade inicial de 24 em 24 horas durante a primeira semana, após a primeira semana, os intervalos de tempo foram maiores devido a estabilidade do experimento. Como eletrólito utilizou-se solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, a Figura 17 mostra a montagem do experimento e o equipamento utilizado foi potenciostato/galvanostato da marca Autolab para as medições.

FIGURA 17 MONTAGEM PARA LEITURA DAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS DE OCP



FONTE: O autor

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DOS PIGMENTOS

Para caracterizar as partículas de pigmentos de óxido de ferro e óxido de ferro micáceo com relação a composição química e morfologia, utilizou-se as técnicas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente.

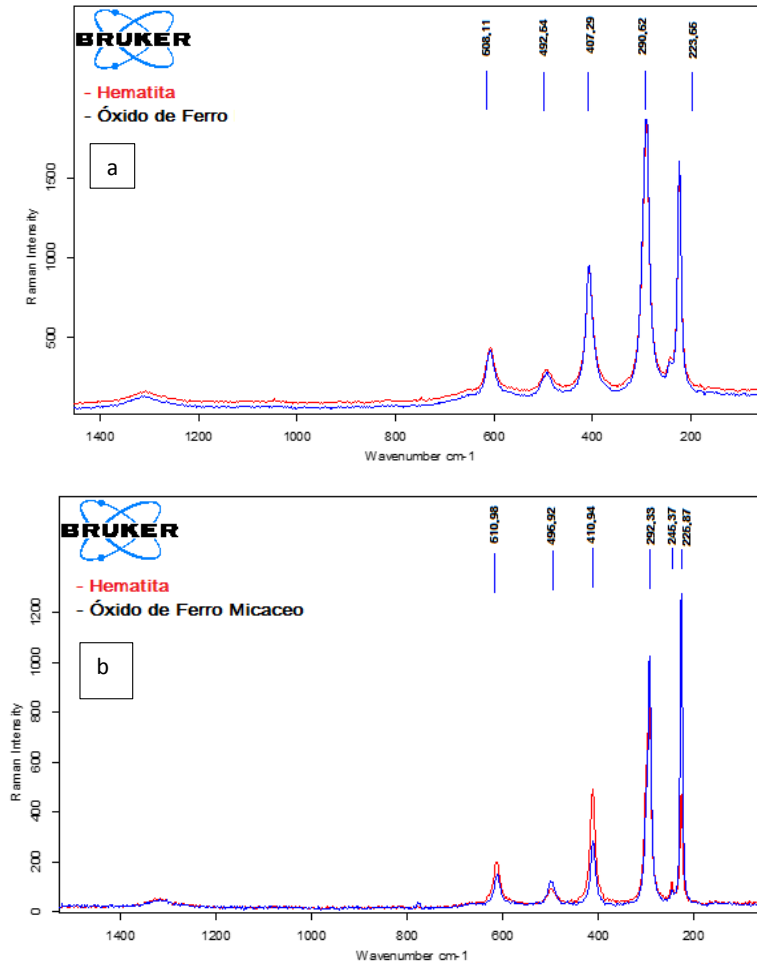
#### 5.1.1 Composição química dos óxidos de ferro

De acordo com a literatura <sup>[62-65]</sup>, o espectro Raman do pó de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresenta de cinco a seis picos em uma região entre  $200\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ . Sendo comum para pigmentos à base de ferro apresentar bandas características de espectro Raman em  $220$ ,  $285$  e  $405\text{ cm}^{-1}$ . No caso do pigmento conter traços de hidróxido de ferro ou compostos hidratados, observa-se um pico em  $383\text{ cm}^{-1}$  em conjunto com um ou dois picos em torno de  $476\text{ cm}^{-1}$  e um pico em torno de  $620$ - $650\text{ cm}^{-1}$ . Em geral os espectros de Raman destes pigmentos podem resultar pequenas variações da posição dos picos, as quais podem ser atribuídas, tanto ao grau de cristalinidade como a possíveis defeitos dos cristais formados.

A seguir a Figura 18a apresenta o espectro Raman obtido do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  amorfo comparado com espectro Raman da Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). É possível observar os três picos característicos de pigmentos à base de ferro ( $223$ ,  $290$  e  $405\text{ cm}^{-1}$ ), seguindo de outros dois picos em  $492$  e  $608\text{ cm}^{-1}$ . Na sequência, na Figura 18b é possível observar a comparação de espectros Raman do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  micáceo com a Hematita. Observa-se também os picos característicos de pigmento à base de ferro em  $225$ ,  $292$  e  $410\text{ cm}^{-1}$  e outros dois picos em  $496$  e  $610\text{ cm}^{-1}$ . As mudanças de valores dos modos de vibração entre os pigmentos são sutis, evidenciando apenas defeitos ou alterações na estrutura do cristal. Entretanto, é possível concluir que ambos os pigmentos são a base de Hematita.



FIGURA 18 ESPECTRO RAMAN DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE FERRO AMORFO (a) E DE ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO (b), USADO NA FORMULAÇÃO DA TINTA EPÓXI USADO NAS AMOSTRAS.



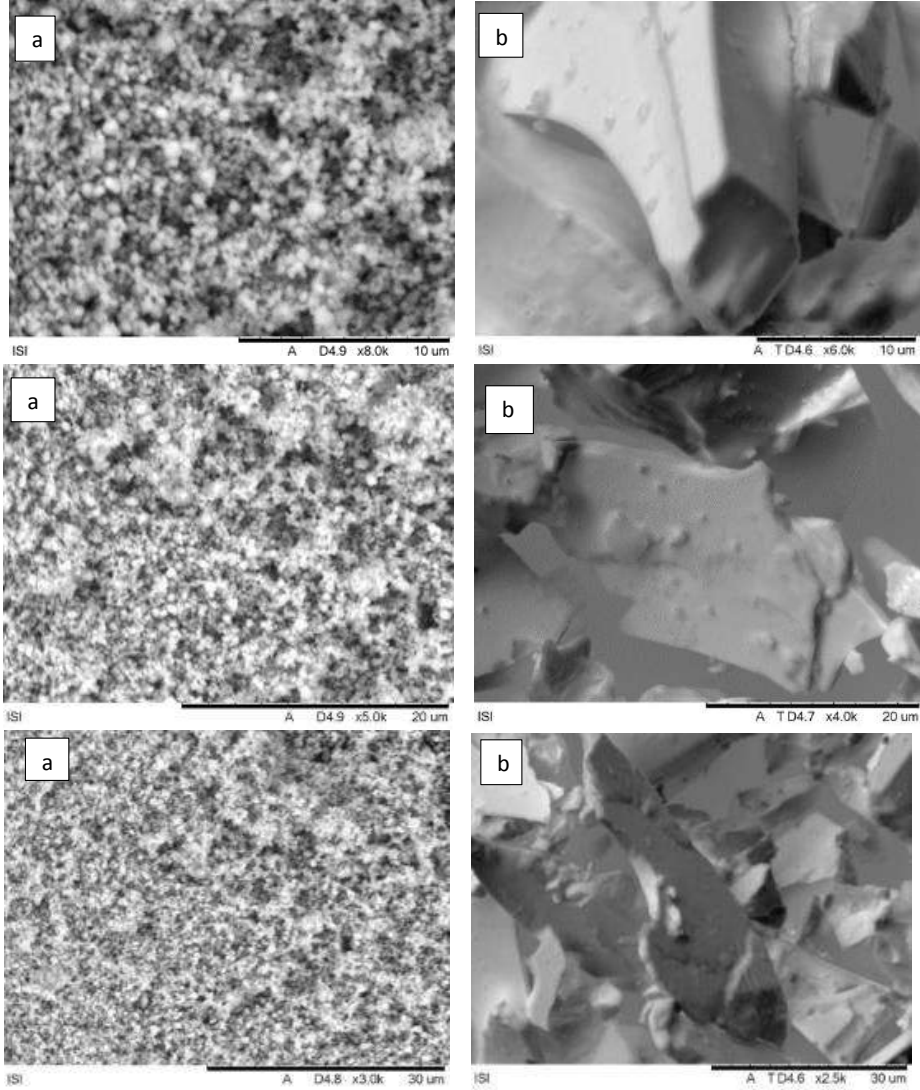
FONTE: O autor

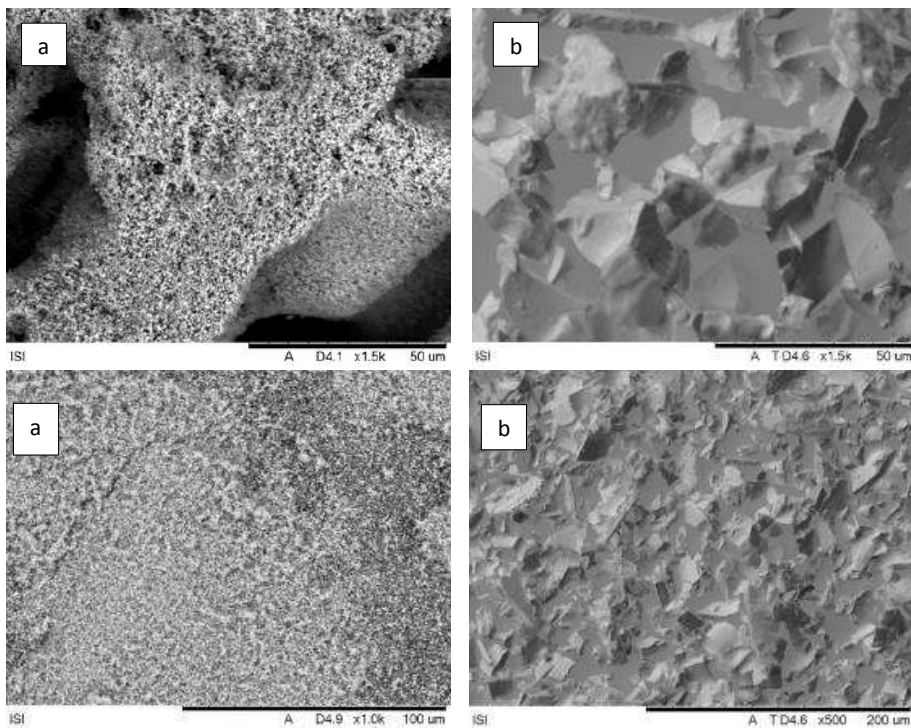
### 5.1.2 Caracterização morfológica dos pigmentos - MEV

Para a caracterização da morfologia das partículas, utilizou a técnica de microscopia eletrônica de varredura, conforme apresentado nas Figuras 19a e 19b. Nas imagens 19a do óxido de ferro amorfo, observou-se partículas esféricas de tamanho aproximadamente de 1  $\mu\text{m}$ . Na figura 19b é possível observar a geometria lamelar do óxido de ferro micáceo, com lamelas apresentando tamanhos superiores

a 30  $\mu\text{m}$  em seu comprimento, evidenciando a diferença na geometria entre as partículas dos diferentes óxidos de ferro.

FIGURA 19: IMAGEM DE MEV DO ÓXIDO DE FERRO (a) E DO ÓXIDO DE FERRO MICACEO (b), UTILIZADO COMO PIGMENTO NA CAMADA INTERMEDIÁRIA DO SISTEMA DE PINTURA.





FONTE: O autor

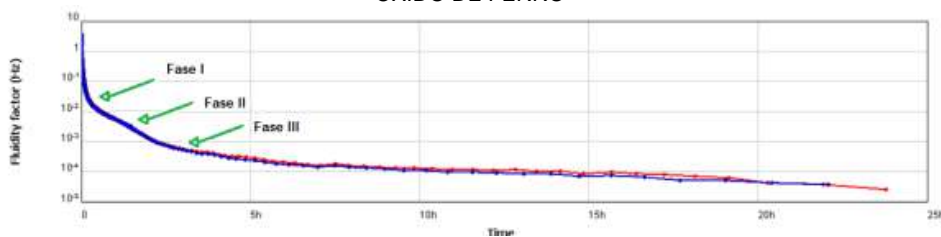
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DA CINÉTICA DE CURA DAS CAMADAS INTERMEDIÁRIAS- ESPECTROSCOPIA DE ONDA DIFUSA.

Para avaliar a interferência da geometria das partículas dos pigmentos na cinética da cura da camada intermediária, foi aplicada a técnica de espectroscopia de onda difusa. A técnica permite observar mudanças no decorrer da evolução da cinética de cura do filme ocasionadas por modificação de componentes (pigmentos, solventes, resinas, aditivos e outros), e variações de concentrações. Pela técnica de DWS, foi avaliado o decréscimo do fator de fluidez, o qual indica, para revestimentos orgânicos, que está ocorrendo a cura do filme protetivo [45, 66-68].

Nas amostras avaliadas foram observadas três fases distintas em seus perfis cinéticos de cura. Na Figura 20 é apresentada a curva da cinética de cura do revestimento epóxi com óxido de ferro amorfo, ambas as curvas se referem ao mesmo revestimento, o teste foi executado em duplicata.

Durante a primeira fase que corresponde a aproximadamente uma hora, ocorre uma intensa movimentação de partículas, devido o início da evaporação do solvente da camada superficial do revestimento. A segunda fase é marcada por uma redução significativa no fator de fluidez do filme protetivo, ficando próximo ao final desta fase em  $10^{-3}$  Hz, fato atribuído a evaporação do solvente, proporcionando um aumento da viscosidade do filme protetivo. O tempo de duração desta fase está em torno de três horas. É nesta fase em que ocorre a organização e rearranjo das partículas, também pode-se dizer que iniciou-se o empacotamento de partículas. Durante a terceira fase o fator de fluidez diminui suavemente, sem grandes variações em seu valor, fato atribuído a total evaporação do solvente e consolidação da película, ao término desta fase temos um filme protetivo na condição de seco duro.

FIGURA 20 GRÁFICO DA CINÉTICA DE CURA DO REVESTIMENTO EPÓXI COM PIGMENTO DE ÓXIDO DE FERRO



FONTE: O autor

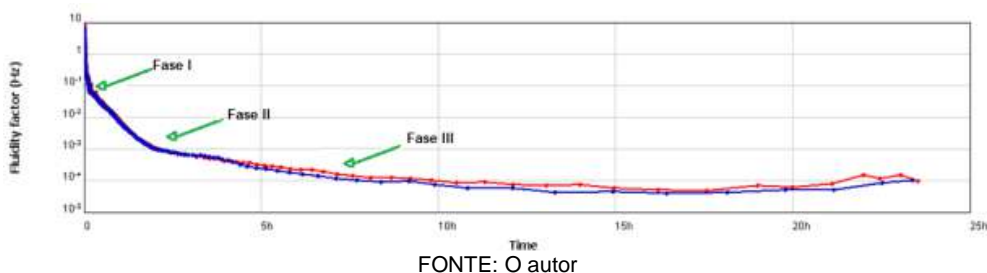
A seguir, na Figura 21, temos a curva da cinética de cura do revestimento epóxi com óxido de ferro micáceo. Semelhante ao anterior, o teste também foi realizado em duplicata.

Pode-se observar que seu fator de fluidez inicial é próximo de 7 Hz, mais que o dobro em comparação ao valor de análise da amostra anterior. A cinética de cura do filme na primeira fase está próximo de três horas. Semelhante a amostra anterior a primeira fase possui uma intensa movimentação interna de partículas do solvente, mas diferente da amostra anterior elas enfrentam uma barreira maior para evaporarem, são os pigmentos de óxidos de ferro micáceo dentro do filme, que se acomodam em multicamadas fazendo com que as partículas em uma fase inicial tenham que contornar e percorrer um caminho difusional mais tortuoso e longo, uma vez que estas partículas lamelares de óxido de ferro micáceo não são permeáveis.

A segunda fase, a exemplo da primeira fase, também se processa de forma temporal mais longa, com tempo superior a seis horas, o dobro da amostra anterior, seu rearranjo de partículas é mais difícil, devido ao dimensional das partículas lamelares. A terceira fase porém, apresenta comportamento semelhante a amostra com óxido de ferro amorfo, com o fator de fluidez decrescendo suavemente, uma vez que as partículas de solvente venceram os obstáculos para evaporação, contudo tem uma acentuação na curva conseqüentemente uma redução no tempo de duração da terceira fase.

A terceira fase permite concluir que o óxido de ferro micáceo, nas fases iniciais causa um aumento temporal em relação a cinética da cura do filme protetivo, no entanto, a terceira por se processar em menor tempo, acaba por praticamente igualar seus tempos de cura até a chegada do estágio seco duro.

FIGURA 21 GRÁFICO DA CINÉTICA DE CURA DO REVESTIMENTO EPÓXI COM PIGMENTO DE ÓXIDO DE FERRO MICACEO



FONTE: O autor

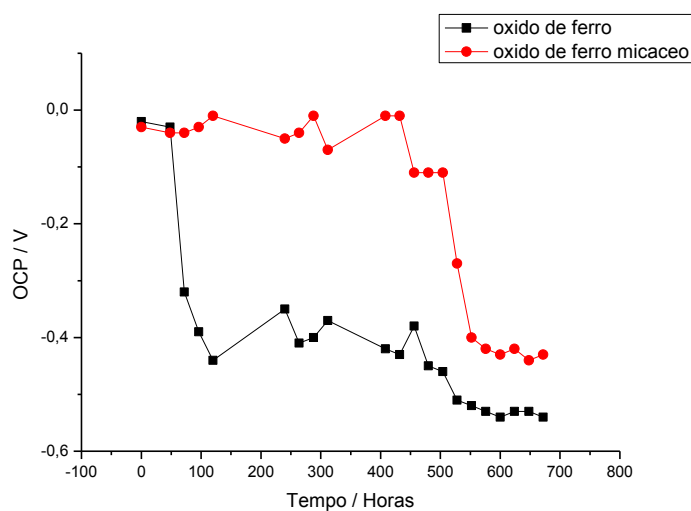
### 5.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas eletroquímicas permitem observar fenômenos corrosivos de materiais, devido as reações corrosivas envolverem transferência de elétrons durante sua ocorrência [46-60, 69-70], fator decisivo na escolha de duas das mais consolidadas técnicas eletroquímicas: EIS e OCP. Tais técnicas são necessárias para avaliar os desempenhos protetivos das amostras de revestimentos epóxi contendo óxido de ferro e óxido de ferro micáceo.

#### 5.3.1 Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto pode evidenciar o surgimento de um potencial corrosivo entre o metal e o eletrólito. A Figura 22 mostra o gráfico da evolução do potencial de circuito aberto durante o período de 600 horas.

FIGURA 22 GRÁFICO DA EVOLUÇÃO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.



Fonte: O autor

Durante as 48 horas iniciais não é possível observar diferenças significativas entre os potenciais de circuito aberto desenvolvidos para ambas as amostras. Para a amostra de óxido ferro, após este período, foi observada uma queda brusca no potencial, evidenciando o início do processo corrosivo do substrato. O potencial de circuito aberto se desloca para valores negativos de potenciais tendendo ao valor de -0,6 V, valor este típico do aço AISI 1020 sem proteção com revestimento.

Em relação a amostra de óxido de ferro micáceo, o surgimento do potencial de processo corrosivo foi iniciado apenas após 500 horas. Sendo assim, é possível inferir que o eletrólito encontrou maiores dificuldades para alcançar o substrato durante o processo difusional pela matriz polimérica, corroborando com os dados obtidos pela técnica de DWS.

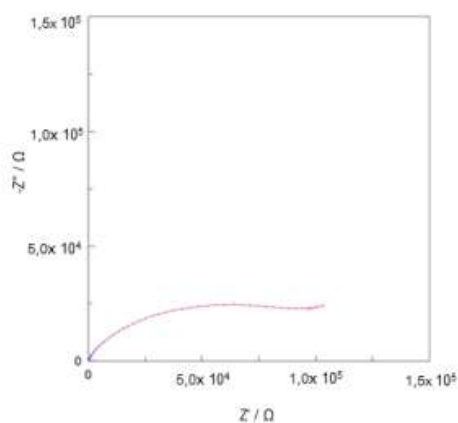
Os resultados das medidas de OCP permitiram comprovar que a substituição causou uma melhora nos efeitos protetivos do filme contra corrosão,

validando a substituição do pigmento no revestimento orgânico, para utilização em sistemas protetivos que necessitem de uma proteção prolongada do substrato.

### 5.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS

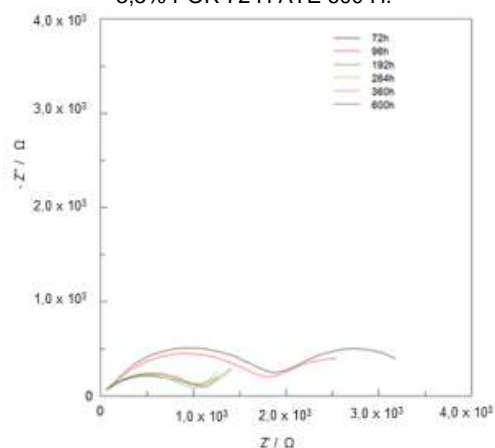
Na Figura 23 está apresentado o resultado de EIS para o sistema Aço/Primer-ERZ/Intermediário com óxido de ferro amorfo para o tempo de exposição de 48 h. Na Figura 24 está apresentado o resultado para o intervalo de tempo entre 72 h e 600 h. Observa-se na Figura 23 um alto valor de impedância comparativamente com os tempos acima de 72 h apresentados na Figura 24, o que pode ser atribuído ao fato do eletrólito ter permeado o revestimento e entrado em contato com o substrato.

FIGURA 23 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DA AMOSTRA DE AÇO / PRIMER/ INTERMEDIÁRIO COM ÓXIDO DE FERRO AMORFO EXPOSTO EM SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% POR 48 H.



FONTE: O autor

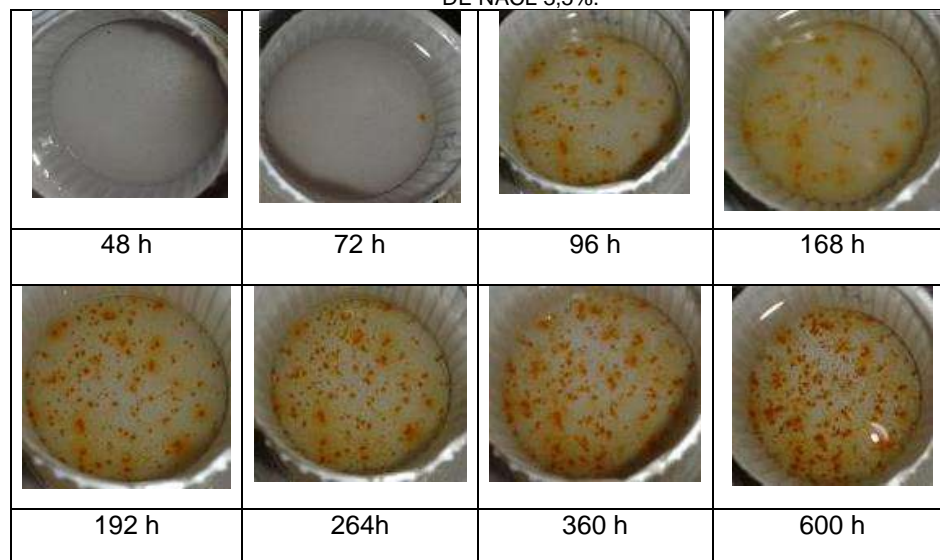
FIGURA 24 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DA AMOSTRA DE AÇO / PRIMER/ INTERMEDIÁRIO COM ÓXIDO DE FERRO AMORFO EXPOSTO A SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% POR 72 H ATÉ 600 H.



Além das medidas de EIS também foi feito um acompanhamento visual das amostras com um registro fotográfico do esquema de pintura em função do tempo de exposição. Os resultados estão apresentados na Figura 25, até o tempo de 48 h não foi observada nenhuma alteração visual significativa. Após 48 h observa-se pontos vermelhos no revestimento indicando que o eletrólito já entrou em contato com o substrato, dando origem ao processo de corrosão do aço. Do ponto de vista eletroquímico isso se traduz na redução do valor da impedância (componente real do gráfico de impedância, eixo X) do revestimento, conforme apresentado nas Figuras 23 e 24.



FIGURA 25 REGISTRO FOTOGRÁFICO DA SUPERFÍCIE DO ESQUEMA DE PINTURA AÇO / PRIMER / INTERMEDIÁRIO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPERIMENTO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE NaCl 3,5%.

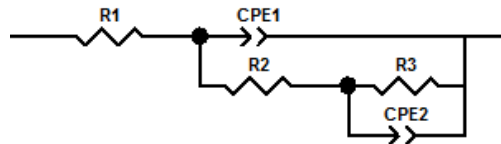


FONTE: O autor

Para avaliar os principais fatores que influenciam na proteção contra a corrosão do esquema de pintura Aço/Primer/Intermediário em contato com solução aquosa de NaCl 3,5% foram realizadas simulações utilizando um modelo de circuito equivalente, conforme mostrado na Figura 26. Na Figura 26, R1 é atribuído a resistência do eletrólito R2 a resistência do revestimento orgânico, R3 a resistência a transferência de carga, CPE1 um elemento de fase constante do revestimento e CPE2 elemento de fase constante da dupla camada.

O modelo de circuito equivalente utilizado para a obtenção dos parâmetros de resistência do revestimento orgânico e das respectivas capacitâncias foi similar ao utilizado na literatura <sup>[8,56-57]</sup>.

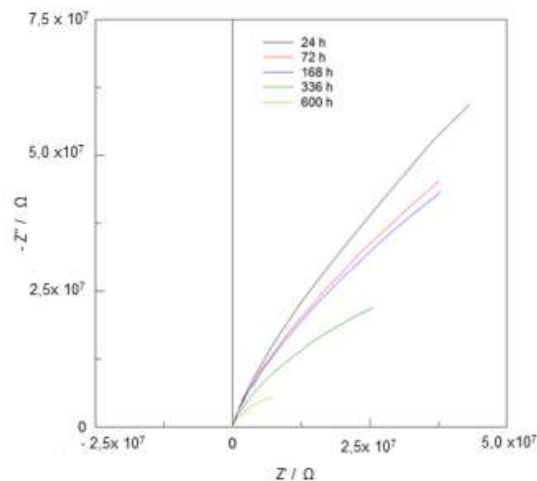
FIGURA 26 MODELO DE CIRCUITO EQUIVALENTE R1 É A RESISTÊNCIA DO ELETRÓLITO, R2 RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO ORGÂNICO, R3 RESISTÊNCIA A TRANSFERÊNCIA DE CARGA, CPE1 ELEMENTO DE FASE REFERENTE A CONSTANTE DO REVESTIMENTO E CPE2 ELEMENTO DE FASE REFERENTE A DUPLA CAMADA.



FONTE: O autor

Na sequência estão apresentados na Figura 27 os resultados de impedância do esquema de pintura Aço/Primer/ Intermediário com óxido de ferro micáceo no intervalo de tempo entre 24 h e 600 h.

FIGURA 27 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DA AMOSTRA DE AÇO / PRIMER/ INTERMEDIÁRIO COM ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO EXPOSTO A SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% POR 24 H ATÉ 600 H.

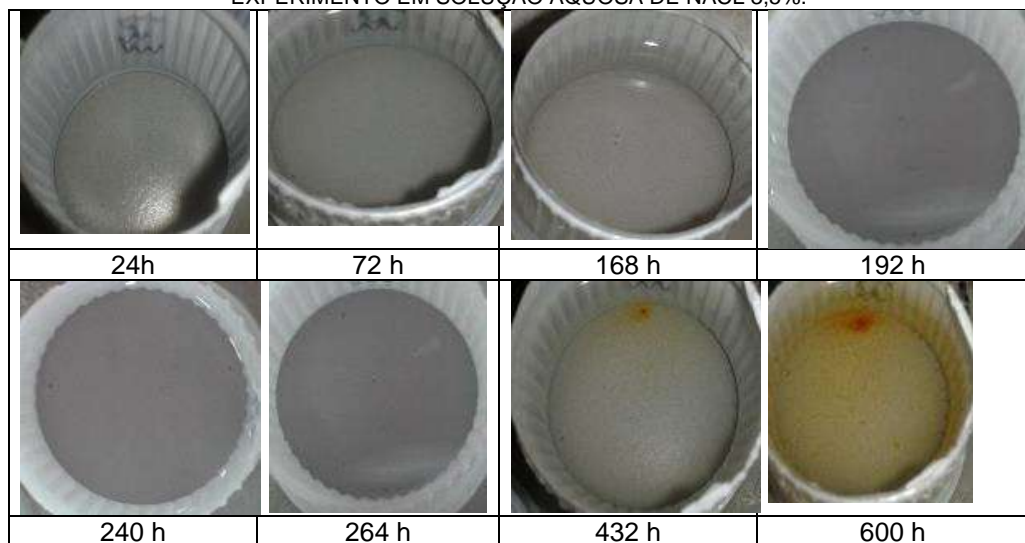


FONTE: O autor

Pode-se observar na Figura 27 que os valores de impedância para este revestimento são maiores do que o revestimento sem óxido ferro micáceo, indicando que o revestimento apresenta maior resistência de proteção contra a corrosão do substrato metálico. Os registros fotográficos apresentados na Figura 28 corroboram com os resultados de OCP, EIS e DWS. Pela Figura 28 pode-se observar que o início do processo corrosivo teve início no tempo de aproximadamente 432 h e

mesmo a 600 h o revestimento está mais protetivo do que o revestimento sem ferro micáceo na composição da camada intermediária do revestimento.

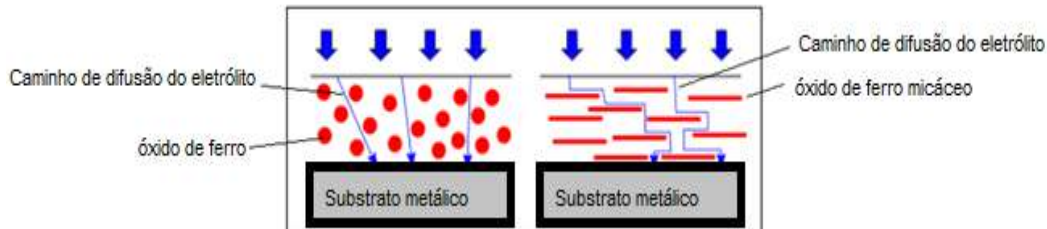
FIGURA 28 REGISTRO FOTOGRÁFICO DA SUPERFÍCIE DO ESQUEMA DE AÇO/ PRIMER/ INTERMEDIÁRIO COM ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO PINTURA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPERIMENTO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE NACL 3,5%.



FONTE: O autor

Nos resultados de impedância das Figuras 24 e 27 pode-se observar que os maiores valores de impedância nas amostras que contém óxido de ferro micáceo, mostra que para mesmas espessuras de camada (120  $\mu\text{m}$  neste caso) o efeito barreira se torna mais efetivo contra a difusão do eletrólito no esquema de pintura [9,19 e 25]. Com suas partículas em forma lamelar, semelhante a mica, o óxido de ferro micáceo - MIO torna o caminho pelo qual os íons tem que percorrer mais longo e tortuoso, devido sua geometria, o que resulta em um melhor preenchimento no revestimento. Uma visão fenomenológica deste caminho está apresentada na Figura 29.

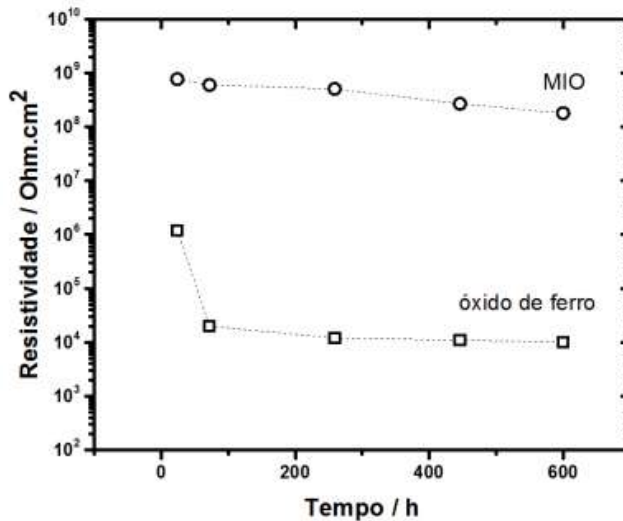
FIGURA 29 ESQUEMA ILUSTRATIVO DO EFEITO BARREIRA DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO, SUA FORMA LAMELAR AUMENTA O CAMINHO A SER PERCORRIDO PELO ELETRÓLITO EM COMPARAÇÃO AO ÓXIDO DE FERRO COMUM.



FONTE: O autor

Na Figura 30 está apresentado o gráfico do perfil da resistividade do esquema de pintura para ambas as amostras, ou seja, com e sem óxido de ferro micáceo, em função do tempo de exposição em solução aquosa de NaCl 3,5%. Pode-se concluir que a resistência do esquema de pintura contendo a camada intermediária com óxido de ferro micáceo é maior do que o esquema de pintura contendo camada intermediária sem óxido de ferro micáceo. Os resultados obtidos estão em acordo o encontrado na literatura <sup>[8, 24-26]</sup> os quais expõem o efeito barreira melhorado através das partículas lamelares dos pigmentos adicionados.

FIGURA 30 ALTERAÇÕES DA RESISTIVIDADE DO REVESTIMENTO (PRIMÁRIO + CAMADA INTERMEDIÁRIA) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE NaCl 3,5%. MIO: REVESTIMENTO COM CAMADA INTERMEDIÁRIA CONTENDO ÓXIDO DE FERRO MICÁCEO. ÓXIDO DE FERRO: CAMADA INTERMEDIÁRIA



FONTE: O autor

Fica evidenciado que não é a composição do pigmento que influencia na impedância da camada intermediária do sistema de pintura em estudo. Como mencionado na discussão acima, a influência na impedância é característica da geometria do pigmento. Quando uma tinta pigmentada com óxido de ferro micáceo é aplicada em uma determinada superfície, as partículas de pigmento são orientadas em múltiplas camadas paralelas ao substrato, se intercalando e se sobrepondo. Tintas com pigmentos, mesmo contendo grandes proporções de partículas granulares, não conseguem formar uma barreira multicamadas contra umidade e poluentes, assim como efetivamente preservar o adesivo com a mesma eficácia de um pigmento lamelar.

## 6 CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho permitiram avaliar a influência de dois pigmentos de mesma composição, porém de geometrias diferentes, nas propriedades do revestimento epóxi na proteção contra a corrosão.

A partir da análise por Espectroscopia Raman foi possível confirmar que a composição química de ambos pigmentos é a mesma, isto é,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As análises de MEV permitiram mostrar as diferenças morfológicas de ambos pigmentos, sendo que o óxido de ferro com geometria aproximadamente esférica e de pequena dimensão, enquanto que os óxido de ferro micáceo com geometria lamelar e grandes dimensões, comparativamente.

Pela técnica de DWS foi possível observar que os pigmentos de óxidos de ferro micáceo inseridos no revestimento, se acomodam em multicamadas, fazendo com que as partículas de solvente em uma fase inicial tenham que contornar e percorrer um caminho difusional mais tortuoso e longo comparativamente com o óxido de ferro amorfo.

Analisando os resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas é possível concluir-se que a resistividade do revestimento contendo óxido de ferro micáceo é maior comparada ao revestimento com óxido de ferro amorfo como pigmento. Sua forma lamelar oferece um aumento na resistência à corrosão do revestimento, proporcionado pela redução do transporte de espécies agressivas na matriz polimérica, produzindo vias de difusão mais longas devido à tortuosidade produzida pelo óxido de ferro micáceo.

Ficou evidenciado que, em se tratando de efeito barreira, a geometria das partículas usadas causam grandes influência em benefício do efeito protetivo. Sendo de grande relevância para tomada de decisão em formulações de tintas, uma atenção especial na escolha se atentando a está importante característica.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Decorrente deste estudo foram produzidos os seguintes trabalhos publicados:

- artigo indexado no site [www.proceedings.blucher.com.br](http://www.proceedings.blucher.com.br)  
(DOI: 10.5151/chempro-s3ie2016-12)
- publicação de artigo em livro **II S3IE 2016**, do 2<sup>nd</sup> International Seminar on Industrial Innovation in Electrochemistry
- resumo do trabalho no caderno do 2<sup>nd</sup> International Seminar on Industrial Innovation in Electrochemistry (2016).
- apresentação de trabalho no 2<sup>nd</sup> International Seminar on Industrial Innovation in Electrochemistry (2016).

## **SUGESTÕES DE TRABALHOS**

Como sugestão de trabalhos futuros fica: um estudo com variações de espessuras na camada de intermediário, e variações de concentração do pigmento de óxido de ferro micáceo para avaliar sua resistência a raios UV decorrente destas variações.



## REFERÊNCIAS

- [1] NACE. **Economic-Impact**, [2015], Disponível em: <<http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>>. Acesso em 8 de junho de 2017.
- [2] ABRAFATI. **Números do setor: O setor de tintas no Brasil**, [2015]. Disponível em; <<http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>>. Acesso em 14 de janeiro de 2017.
- [3] GENTIL, V. **Corrosão**, 3<sup>o</sup>ed., Rio de Janeiro, Editora TLC, 1996
- [4] FAZENDA, JORGE M. R. et.al. **Tintas & Vernizes – Ciências e Tecnologia**, Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, São Paulo, 3<sup>a</sup> ed., Edgard Blücher, 2005.
- [5] KRÄNKEL, F. **Manual Curso de Pintura Industrial**, Guaramirim, Seção de Marketing da WEG Tintas Ltda, rev. 04, 2008.
- [6] FRAGATA, F.; ORDINE, A. **Desempenho Anticorrosivo de Esquemas de Pintura com Tintas Primárias em pó Pigmentadas com Zinco**, Portugal, Revista Corrosão Proteção e Materiais, v.28, n<sup>o</sup>2, 2009.
- [7] KENDIG, M and MILLS, D.J. **An historical perspective on the corrosion protection by paints**, Progress in Organic Coatings, pp. 53-59, (2016) <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.044>.
- [8] S.Y. ARMAN; B. RAMENZANZADEH; S. FARGHADANI; M. MEDHIPOUR; A. RAJABI. **Application of the electrochemical nouse invesgate the corrosion resistance of epoxy zinc-rich coating loaded with lamellar aluminum and micaceous iron oxide lamellar particles**, Tehran, Corrosion Science, pp. 118–127, 2013.
- [9] VERGÉS, R.G. **Estudo de Desempenho de Sistemas de Pinturas para Materiais das Redes de Distribuição de Energia Elétrica Situadas nas Regiões Litorâneas**, Dissertação (Mestrado)- PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- [10] SILVA, S.C.A. **Influência da deformação mecânica e da degradação fotooxidativa sobre as propriedades protetivas dos revestimentos obtidos pela tecnologia Coil-Coating**, Dissertação (Mestrado)- PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- [11] POLITO, L. **Principais Sistemas de Pintura e suas Patologias**, Departamento de Engenharia, Universidade de Minas Gerais, 2006.

Código de campo alterado

Código de campo alterado

[12] GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. **Tratamento de Superfície e Pintura**, Instituto Brasileiro de Siderurgia, Centro Brasileiro da Construção em Aço, Rio de Janeiro, 2003.

[13] DOMINGUES, S.R. **Avaliação de Revestimentos Orgânicos Através da Impedância Eletroquímica**, Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

[14] POPOV, B. N. **Corrosion Inhibitors-Corrosion Engineering Principles and Solved Problems**, USA, pp 581-597, 2015.

Código de campo alterado

[15] MEKAL- Indústria de tintas. **Manual de Pintura Industrial**, Carazinho, 2016

[16] PRINI FERNÁNDEZ, R. CORTI, H. **Protective Organic Coatings: Membrane Properties and Performance**, Progress in Organic Coatings, V.10, pp. 5 – 33, 1982.

[17] MAHDAVIAN, M.; ATTAR, M.M. **Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement: Phase angle at high frequencies**, Corrosion Science, N. 48, pp 4152–4157, 2006.

[18] MCKEEN L. W. **Pigments, Fillers and Extenders**, Fluorinated Coatings and Finishes Handbook, 2 °ed., Pages 83-106, 2016.

Código de campo alterado

[19] MAYNE, J. E. O. **Mechanism of the Protection by Paint**, Department the Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, pp 2666- 2677, Cambridge, 2010.

[20] GNECCO, C. **Óxido de Ferro micaceo**, Sherwin- Williams, Disponível em: <http://azurepinturaindustrial.com.br/materiais/oxido-de-ferro-micaceo-miox/>, acesso em 08 de agosto de 2016.

[21] KALENDA, P.; KALEDOVÁ, A.; STENGL, V.; ANTOS, P.; SUBRT, J.; KVÁČA, Z.; BAKARDJIEVA, S. **Properties of surface-treated mica in anticorrosive coatings**, Progress in Organic Coatings, n. 49, pp. 137–145, 2004.

[22] GIÚDICE, C.A.; BENÍTEZ, J.C. **Optimising the corrosion protective abilities of lamellar micaceous iron oxide containing primers**. Anti-Corrosion Methods and Materials, v. 47, n. 4, p. 226-232, 2000.

[23] GONZÁLEZ, S; MIRZA ROSCA, I.C.; SOUTO, R.M. **Investigation of the corrosion resistance characteristics of pigments in alkyd coatings on steel**, Progress in Organic Coatings, n. 43, pp 282–285, 2001

[24] NIKRAVESH, V; RAMEZANZADEH, B.; SARABI, A.A.; KASIRIHA, S.M. **Evolution of the corrosion the resistance an epoxy-polyamide coating containing different ratios of micaceous iron oxide/ Al pigments**, Corrosion Science; Volume 53, pp. 1592–1603, Tehran, 2011.

Código de campo alterado

Código de campo alterado

Código de campo alterado

Código de campo alterado

Código de campo alterado

[25] BASTOS, A. A. C. **Comportamento Anticorrosivo de Tintas de Base Aquosa Aplicadas em Substratos Ferrosos Estudo por Espectroscopia de Impedância Electroquímica**, p. Dissertação(Mestrado), Faculdade de Ciência da Universidade do Porto, Porto,1999.

[26] FELIU, J.R.S; BARAJAS, R.; BASTIDAS, J. M.; MORCILLO, M.; FELIU, S. **Study of Protection Mechanisms of Zinc-Rich Paints by Electrochemical Impedance Spectroscopy**, In: Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, pp. 438-449, 1993.

[27] KOULOUMBI, N.; TSANGARIS, G.M.; VOURVAHI, C.; MOLNART, F. **Corrosion Resistance and Dielectric Properties of an Iron Oxide Filled Epoxy Coating**, National Technical University Greece, Journal of Coatings Technology, v. 69, n. 870, 1997.

[28] KAKAEI, M. N.; DANAEE, I.; ZAAREI D. **Investigation of corrosion protection afforded by inorganic anticorrosive coatings comprising micaceous iron oxide and zinc dust**", Corrosion Engineering, Science and Technology, v. 48, n.3, Iran, 2013.

[29] HAMMOUDAL, N.; CHADLI, H.; GUILLEMOT, G. **The Corrosion Protection Behaviour of Zinc Rich Epoxy Paint in 3% NaCl**, Solution Advances in Chemical Engineering and Science, Vol. 1, pp. 51-60, 2011.

[30] Catálogo de produtos. Disponível em <http://braschemical.com.br/catalogo-produtos/produtos/>, Acesso em 14 de janeiro de 2017.

[31] Catálogo de produtos, <http://www.sqbrasil.com.br/industrial>. Acesso em 14 de janeiro de 2017.

[32] ABREU, C., M.; IZQUIERW, M.; KEDDAM, M. ; X. R. NAVOA; TAKENOUTI,H. **Electrochemical behavior of zinc rich epoxy paints in 3% NaCl Solution**, Electrochimica ACM, 1996, Vol. 41, No. 15, pp. 240-2415.

[33] FARIA, D.L.A. **Entenda o que é espectroscopia Raman**, Química Nova, Editora da Universidade Estadual Paulista,2011.

[34] RODRIGUES A.G., GALZERANI J.C. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades**, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

[35] Espectroscopia Raman: **Identificação química das partículas** <http://www.malvern.com.br/products/technology/raman-spectroscopy/> acesso em: 07.03.2017.

[36] RODRIGUES, A.G.; GALZERANI, J.C. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades**, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, n. 4, São Paulo, 2012.

- [37] DEDAVID B.A.; GOMES C.I.; MACHADO G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicação e preparação de amostras**, Pontifícia Universidade Católica-RS, Porto Alegre, 2007.
- [38] GROSS E.; PIRES M.; FERNANDES V. **Curso teórico e prático em microscopia eletrônica**, Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2014.
- [39] KAHN, H. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- [40] OREFICE, R.L.; MANSUR, H.S.; PEREIRA, M.M. **Biomateriais**, editora Guanabara Koogan, São Paulo, 2012.
- [41] FORMULATION SMART SCIENTIFIC ANALYSIS. **Manual do equipamento, Horus Formulation**, 2009.
- [42] BRUNEL, L.; BRUN, A.; SNABRE, P.; CIPELLETTI, L. **Adaptive Speckle Imaging Interferometry: a new technique for the analysis of microstructure dynamics, drying processes and coating formation**, Optics Express, v. 15, n. 23, 2007.
- [43] BRUN, A.; BRUNEL, L.; SNABRE, P. **Adaptive speckle imaging interferometry (ASII): New technology for advanced drying analysis of coatings**, Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions 251, v.89, B3, 193– 268, 2006.
- [44] PRADO, J. R.; LEITE, D.O. **Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio**, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, n. 2, 2012.
- [45] BERTON, M.A.C., MARANGONI, P.R.D., VICENTE-JR, N. **Cinética da Cura de Filmes de Tinta Industrial pela Técnica de Espectroscopia de Difusão de Onda**, Article presented during the INTERCORR 2014, in Fortaleza-CE, Brazil 19-23 May of 2014. Organized by ABRACO –Brazilian Association of Corrosion. Paper number 292.
- [46] SOUZA, A. R.; MOTA, D.P.; PAULA, S.R.; AGOSTINHO, S.M.L.; SILVA, M.M.P. **Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica**, Quim Nova, pp.756-760, São Paulo, 2005.
- [47] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, São Paulo, editora da Universidade de São Paulo, p.p 73-80, 2003.
- [48] BARD, J. A.; FAULKNER, L.R. **ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications**, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas at Austin, Published by John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [49] PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy**, Application Note AC-1.

- [50] MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy**, Annals of Biomedical Engineering, Vol. 20, pp. 289-305, 1992, Department of Physics and Astronomy University of North Carolina Chapel Hill, 1992.
- [51] CHINAGLIA, D.L.; GOZZI, G.; ALFARO, R.A.M.; HESSEL, R. **Espectroscopia de Impedância em Laboratórios de Ensino**, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 30, n. 4, pp. 4504.2- 4504.9, 2009.
- [52] SILVA, L. M. **Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência**, Vale do Jequitinhonha e Mucuri, p.p 1-108, 2012.
- [53] ORAZEM, M.E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, New Jersey, Published by John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2008.
- [54] AOKI, I.O.; MELO, H.G. **Fundamentos da Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**, Metalúrgica e Materiais, Vol.44, n.9, pp. 200-2006, 2009.
- [55] MACDONALD, J.R.; BARSOUKOV, E. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**, 2<sup>o</sup>ed., New Jersey, Published by John Wiley & Sons Inc., pp. 1- 205, New Jersey, 2005.
- [56] MANSFELD, F. **An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement**, University of Southern California, Solartron Analytical, Technical Report, n. 26, Part No.: BTR026 Issue: AB, Los Angeles, 1999.
- [57] BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. **Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion**, Electrochimica Acta, Vol. 41, n.7/8, pp. 1073-1082, 1996.
- [58] RAMMELT, U. AND REINHARD, G. **Application of electrochemical impedance spectroscopy for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals**, Progress in Organic Coatings, vol. 21, pp.205-226, 1992.
- [59] WALTER, G.W. A. **Review of Impedance Plot Methods used for Corrosion Performance Analysis of Painted metals**, Corrosion Science, Vol. 26, n.9, pp. 681-703, Australia, 1986.
- [60] FRAGATA, F. L.; SAAD, M. J.; AMORIN, C.C. **Desempenho de Esquemas de Pintura Aplicados em Superfície de Aço Seca e Úmida**”, Revista Corrosão Proteção e Materiais, v.26, n. 1, pp.13-24, 2005.
- [61] ISO 8501:1988. **Preparation of Steel Surfaces before Application of Paints**, ISO, Geneve, Switzerland, 1988.
- [62] JUBB, A.M.; ALLEN, H.C. **Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite and magnetite thin films produced by vapor deposition**, volume 2, n.10, pp. 2804-2812, 2010.

- [63] **Base de dados de espectros Raman.** Disponível em <HTTP://RRUFF.INFO/>, acesso em: 14 de janeiro de 2017.
- [64] FARIA, D.L.A.; SILVA, S.,V.; OLIVEIRA, M.,T. **Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides,** Journal of Raman Spectroscopy, vol. 28, n. 11, pp. 873-878, 1997.
- [65] CLARK, J.R.H.; CURRI, M.L. **The identification by Raman microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide and of the pigments found on Italian pottery fragments,** Journal of molecular structure, n. 440, pp 105-111, 1998.
- [66] BRUN, A.; DIHANG, H.; BRUNEL, L. **Film formation of coatings by diffusing-wave spectroscopy,** Progress in Organic Coatings, n.61, pp 181-191, 2008.
- [67] BERTON, M.A.C.; MARANGONI, P.R.D.; VICENTE-JR, N.; MALINOVSKI, S. **Cure Characteristics of Industrial Commercial Paint Using Diffusion Wave Spectroscopy and the Some Properties of Paint Film Determinated by Electrochemical Impedance Spectroscopy,** Article presented during the 1° international Seminar on Industrial Innovation in electrochemistry, Curitiba-PR, 2014
- [68] DIHANG, h. and BRUNEL, L. **Optical Film Formation Analysis,** Paint & Coatings Industry, p.p. 28-31, 2009.
- [69] MISKOVIC-STANKOVIC, V.B; ZOTOVIC, J.B.; KACAREVIC-POPOVIC, Z. MAKSIMOVIC, M.D. **Corrosion Behaviour of Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel Electrochemically Modified by Zn-Ni Alloy;** Electrochimica Acta, Vol. 44, n. 24, pp. 4269-4277, 1999.
- [70] AMIRUDIN,A.; THIERRY, D. **Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals;** Progress in Organic Coatings, vol. 36, pp.1-28, 1995.

Este projeto de dissertação foi elaborado por:

Beatriz Fernandes de Castro

Sob orientação de

Prof. Dr. Marcos A. Coelho Berton  
Orientador

Prof. Dr. João Batista Floriano  
Coorientador

Em Curitiba, 26 de maio de 2017