



AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE REVESTIMENTOS À BASE DE ZINCO ATRAVÉS DE ENSAIOS ELETROQUÍMICOS¹

Magda Rosângela Santos Vieira²
 Alice Alessandra Santos Vieira³
 Diniz Ramos de Lima Júnior⁴
 Cezar Henrique Gonzalez⁵
 Severino Leopoldino Urtiga Filho⁵

Resumo

Galvanização por imersão a quente e tinta com alto teor de zinco são revestimentos a base de zinco que atuam na proteção anticorrosiva através do mecanismo de proteção catódica, onde o zinco, metal menos nobre, sofre corrosão preferencial protegendo o metal base. Neste trabalho, foi investigado o desempenho anticorrosivo de dois revestimentos a base de zinco: camada de galvanização e tinta rica em zinco aplicados sobre aço carbono ANBT 1006. Os corpos-de-prova foram submetidos a ensaios de imersão contínua em solução em água do mar da Região do Complexo Industrial de Suape (Ipojuca – PE) com e sem biocida, ao longo de um período de 75 dias. Para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos foram realizados ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os revestimentos à base de zinco apresentaram fragilidade quando expostos à presença de cloreto, contudo tanto a superfície galvanizada quanto a pintura rica em zinco atuaram eficientemente através do mecanismo de proteção catódica, não sendo observado, para ambos os revestimentos, corrosão do metal base.

Palavras-chave: Galvanização; Tinta rica em zinco; Proteção catódica.

EVALUATION OF CORROSION PERFORMANCE OF ZINC-BASED COATINGS BY ELECTROCHEMICAL TESTS

Abstract

Hot dip galvanizing and paint rich zinc are zinc based coatings that operate in corrosion protection through the mechanism of cathodic protection where the zinc metal less noble, suffer preferential corrosion protecting the base metal. In this study, we investigated the corrosion performance of the two base coats of zinc galvanized coating and zinc rich paint applied over ABNT 1006 carbon steel. The plate's tests were tested for continuous immersion in sea water solution in the region of SUAPE Industrial Complex (Ipojuca - PE) with and without biocide over a period of 75 days. To evaluate the corrosion resistance of the coatings were performed electrochemical tests of open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The zinc-based coatings showed weakness when exposed to the presence of chloride, but both the galvanized surface as paint rich zinc acted efficiently through the mechanism of cathodic protection, was not observed for both coatings, corrosion of metal base.

Keywords: Hot dip galvanizing; Paint rich zinc; Cathodic protection.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Doutoranda – Departamento de Eng. Mecânica – UFPE

³ Graduada – Departamento de Ciências Biomédicas - UFPE

⁴ Mestrando – Departamento de Eng. Mecânica – UFPE

⁵ Prof. Doutor – Departamento de Eng. Mecânica – UFPE

1 INTRODUÇÃO

Dentre as formas de proteção anticorrosiva destacam-se os revestimentos que atuam pelo mecanismo de proteção catódica, onde podem ser citados os revestimentos à base de zinco, destacando-se a galvanização por imersão a quente e as tintas ricas em zinco.

A galvanização a quente consiste na deposição de zinco metálico através da imersão de uma estrutura de aço em zinco fundido. Esse tipo de processo de proteção destaca-se por conferir um revestimento aderente e tenaz; atuar catodicamente, ou seja, o zinco sofre corrosão preferencial, protegendo o metal base caso fique exposto e em casos de exposições prolongadas à atmosfera, em que ocorre a eliminação da camada externa rica em zinco, as camadas intermediárias continuam dando proteção.⁽¹⁾

As tintas pigmentadas com pó de zinco necessitam de teores mínimos para protegerem catodicamente, uma vez que para ocorrência desse mecanismo é necessário que as partículas de zinco estejam em contato entre si, para permitir continuidade elétrica.⁽²⁾ Por isso que os veículos epóxi, devido a sua característica de isolante elétrico, requerem teores de zinco da ordem de 95% em peso.⁽³⁻⁵⁾

Neste trabalho foi investigado o desempenho anticorrosivo de dois revestimentos à base de zinco (tinta rica em zinco e galvanização) aplicados sobre aço carbono ABNT 1006, expostos à água do mar, através de ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Corpos-de-prova

Foram confeccionados corpos-de-prova de aço carbono ABNT NBR 1006, de diferentes formatos e dimensões para cada ensaio a ser realizado, conforme descrição apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Dimensões dos corpos-de-prova

Ensaio	Dimensões dos corpos-de-prova (mm)
Sistema Estático	40x30x5
Eletroquímico	50x50x5

Na Tabela 2 é apresentada a composição percentual química do aço ABNT 1006, utilizado neste trabalho.

Tabela 2: Composição percentual do aço carbono ABNT 1006

Composição	C	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	V
Percentual	0.06	0.03	0.59	0.017	0.005	0.002	0.001	0.066	0.008

2.2 Revestimentos Investigados

Foi estudado neste trabalho duas classes de revestimentos à base de zinco:

- galvanização por imersão a quente; e
- tinta rica em zinco (95% de zinco metálico).



O metal base recebeu tratamento superficial, por meio de jateamento abrasivo, para limpeza e obtenção de perfil de rugosidade adequado.

Ambos os revestimentos foram aplicadas seguindo o procedimento industrial da empresa Galvanisa (Igarassu-PE). Após aplicação dos revestimentos, mediu-se a espessura de acordo com a norma ABNT NBR 7399⁽⁶⁾ e avaliou-se a aderência das peças galvanizadas (ABNT NBR 7398⁽⁷⁾) e aderência da tinta rica em zinco (ABNT NBR 11003⁽⁸⁾).

Ao longo dos ensaios, os corpos-de-prova foram submetidos à análise visual, para avaliação do processo de degradação dos revestimentos.

2.3 Fluido de Processo

Foi utilizada água do mar proveniente da região onde está localizada a Empresa Termoelétrica de Pernambuco, no complexo industrial de SUAPE - PE. As amostras foram coletadas sempre na mesma região a cada 15 dias.

2.4 Sistema Estático

Os ensaios simulativos de corrosão foram realizados durante 75 dias em sistema estático aberto, fabricado em vidro com volume útil de 8L. Foram utilizados nos experimentos dois tanques contendo água do mar, sendo um deles em condição estéril. Para isso a água foi autoclavada à temperatura de 120°C e pressão de 1 atm, e posterior adição de azida sódica, obtendo-se uma solução de 0,5% p/v. Os tanques com água estéril foram investigados visando identificar a ação dos microrganismos no processo de corrosão metálica e degradação de revestimentos, atuando nesta pesquisa como análise de referência ou branco.

2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O monitoramento do processo de deterioração dos revestimentos exposto à água do mar em sistema estático, em função do tempo de imersão, foi efetuado utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos composta por um tubo de Teflon, contendo na sua base um furo que correspondente à área do eletrodo de trabalho exposta ao eletrólito (solução de NaCl 3,5% v/v), um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl (sat). As medidas de impedância eletroquímica foram efetuadas numa varredura de frequência de a 6mHz a 40KHz, utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 302N acoplado a um computador e controlado pelo programa FRA para aquisição e tratamento de dados. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em triplicata, após obtenção do potencial de circuito aberto.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espessura dos Revestimentos

A espessura dos revestimentos foi monitorada a partir de 40 medições para cada condição investigada, sendo calculados a média aritmética e o desvio padrão

para cada esquema de revestimento. Na Tabela 3 são apresentadas as espessuras dos diferentes revestimentos investigados e os respectivos desvios padrões.

Tabela 3: Espessura dos revestimentos investigados

Revestimento	Camada	Média da Espessura Total (μm)	Desvio Padrão (μm)
G	Galvanização	51,43	8,35
Z	Tinta Rica em Zinco	88,27	18,36

Conforme pode ser visualizado na Tabela 3, o processo de galvanização apresentou desvios mais baixos para as medidas de espessura, o que se deve principalmente ao controle do tempo de imersão do metal base no zinco fundido, reduzindo variações ocasionadas por fatores operacionais de aplicação.

3.2 Aderência dos Revestimentos

Independentemente do tipo de revestimento, este deve apresentar uma boa interação com o substrato, visando sua eficiente integridade física ao longo de toda a vida útil do revestimento. Diante desse fato, a avaliação da aderência é fundamental para definir a eficiência de um revestimento.

A aderência da camada de galvanização foi avaliada através da norma NBR 7398.⁽⁷⁾ Não se observou esfoliação de material à frente do corte, sendo a aderência considerada eficiente.

Os esquemas de pintura investigados foram submetidos a ensaio de aderência de acordo com a norma ABNT NBR 11003.⁽⁸⁾ A tinta rica em zinco apresentou eficiente aderência inicial, não havendo remoção de tinta pela fita.

3.3 Avaliação Visual

A análise visual dos corpos-de-prova revestidos expostos à água do mar em sistema estático foi realizada periodicamente, visando identificar possíveis alterações na superfície dos revestimentos, como por exemplo, empolamento, deslocamento ou formação de biofilme.

No caso da tinta rica em zinco, sistema (Z), não foi observado deslocamento da tinta e corrosão do metal base. Devido à alta concentração de pigmento desta tinta (aproximadamente 95% de zinco metálico), a mesma apresentou-se bastante permeável favorecendo o surgimento de empolamento, contudo não havendo corrosão do substrato sobre a tinta, devido à eficiente atuação da proteção catódica promovida pelo revestimento.

Na Figura 1 é apresentada uma fotografia de um corpo-de-prova revestido com a tinta rica em zinco, onde se observam áreas de empolamento e o surgimento de particulados sobre a superfície, provavelmente resultante da reação dos cloretos presentes na água do mar com o zinco metálico da tinta, após um período de 45 dias de imersão.

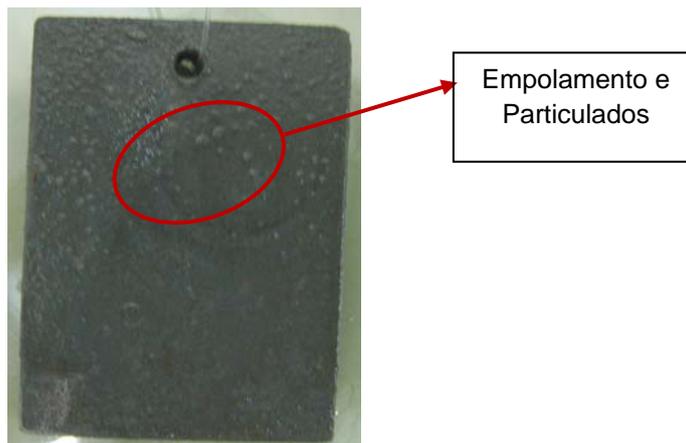


Figura 1: Corpo-de-prova revestido com a tinta rica em zinco (Z) após 45 dias de imersão em sistema estático água do mar sem biocida.

No caso do aço galvanizado, sistema (G), como já era esperado o zinco metálico sofreu corrosão, ocasionada provavelmente pelo ataque de cloretos e sulfatos presentes no fluido em concentrações elevadas.

A presença de íons cloretos e sulfatos modifica a composição da camada de zinco protetora, formando sulfatos e cloretos de zinco, os quais são mais solúveis e menos protetores. Na Figura 2 é apresentada uma fotografia de um cupom galvanizado após 45 de imersão em sistema estático água do mar sem biocida.

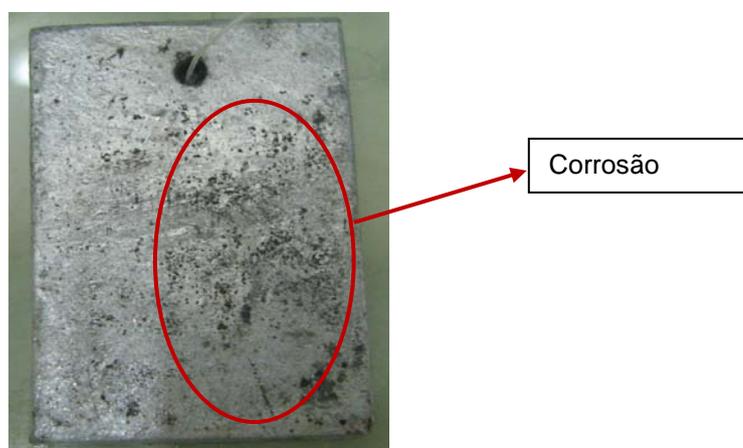


Figura 2: Cupom galvanizado (Z) após 45 dias de imersão em sistema estático água do mar sem biocida.

De acordo com a Figura 2, observa-se a presença de ataques localizados, caracterizados pelo escurecimento da camada galvanizada, no entanto não se observou corrosão do substrato. Ressalta-se aqui que a superfície galvanizada mesmo exposta a condições drásticas (elevada concentração de cloretos), estaria protegendo o substrato até que houvesse zinco suficiente para atuar catodicamente.

3.4 Potencial de Circuito Aberto

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os valores médios dos potenciais de circuito aberto em função do tempo de imersão em água do mar estéril e não estéril,

para os corpos-de-prova revestidos, respectivamente, pela tinta rica em zinco (Z) e pelo galvanização a quente (G), ao longo do período de 60 dias de imersão.

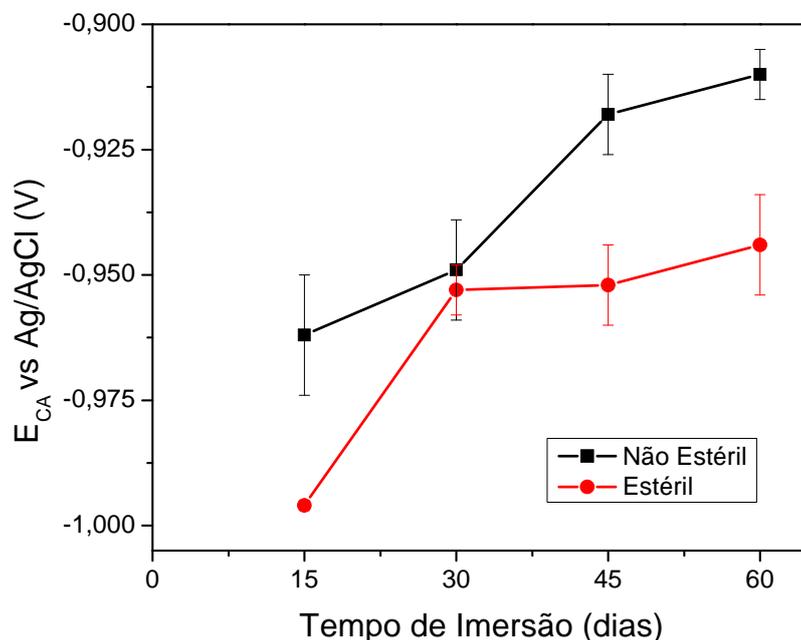


Figura 3: Comparação da evolução do potencial de circuito aberto da tinta rica em zinco (Z) aplicada sobre aço ABNT 1006, imerso em água do mar estéril e não estéril, ao longo de 60 dias.

Na Figura 3, correspondente à tinta epóxi rica em zinco, observa-se uma tendência similar entre as duas curvas, apresentando um leve aumento do E_{CA} em função do tempo de imersão.

Vérges, 2005 ao investigar diferentes esquemas de pintura, observou o deslocamento para potenciais mais positivos para um sistema de pintura composto por um primer epóxi rico em zinco imerso em solução de NaCl 3%. O efeito de deslocamento do potencial foi observado tanto para amostras com corte, quanto sem corte, indicando que mesmo na ausência de defeitos havia permeação de eletrólito sobre a tinta.

Nesse mesmo trabalho, foi observado, após aproximadamente 100 dias de exposição, que o potencial atinge valores típicos à corrosão do aço em água do mar (- 0,65 V). Esse deslocamento gradual para potenciais mais positivos revela perda progressiva de proteção catódica do *primer*.⁽⁹⁾ Provavelmente, seria observado o mesmo efeito para o sistema Z, aqui investigado, em função de um tempo de imersão mais longo nos meios em estudo.

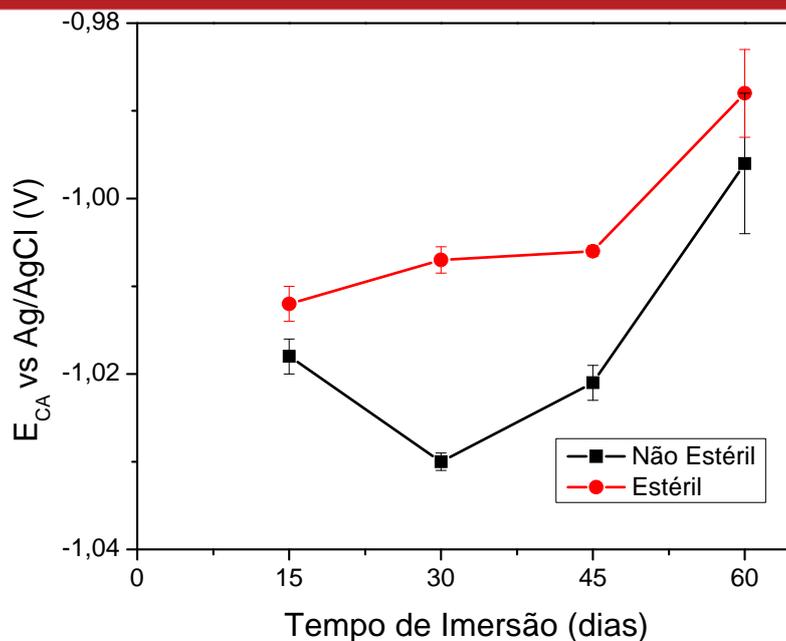


Figura 4: Comparação da evolução do potencial de circuito aberto da camada galvanizada (G) aplicada sobre aço ABNT 1006, imerso em água do mar estéril e não estéril, ao longo de 60 dias.

Na Figura 4, que se refere ao aço galvanizado, também observa-se uma tendência bastante similar entre as curvas referentes ao meio estéril e não estéril, indicando o deslocamento para potenciais menos negativos.

Comparando-se a evolução do potencial do aço galvanizado, com aço revestido com a tinta rica em zinco, observa-se uma inversão na ordem de crescimento do potencial para os diferentes meios, estéril e não estéril.

Apesar de ambos os revestimentos serem compostos por zinco metálico, a diferente composição e rugosidade destes materiais pode afetar o processo metabólico e de adesão dos microrganismos, fazendo com que diferentes comportamentos de potencial sejam observados.

O revestimento galvanizado por ser constituído de camadas intermetálicas de Fe/Zn em diferentes concentrações e, além disso, por apresentar em sua superfície uma película cromatizante, torna-se bastante complexo na avaliação de potencial, uma vez que os fatores relatados podem influenciar diretamente no processo corrosivo e biocorrosivo do metal.

3.5 Avaliação da Capacitância e Resistência dos Revestimentos

A partir dos diagramas de Nyquist, obtidos através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, foram obtidos os valores de resistência pela extrapolação do arco capacitivo até o eixo real. Os gráficos de resistência do revestimento (R_t) e de capacitância (C_t), para a superfície para a tinta rica em zinco e galvanizada são apresentadas, respectivamente nas Figuras 5 e 6.

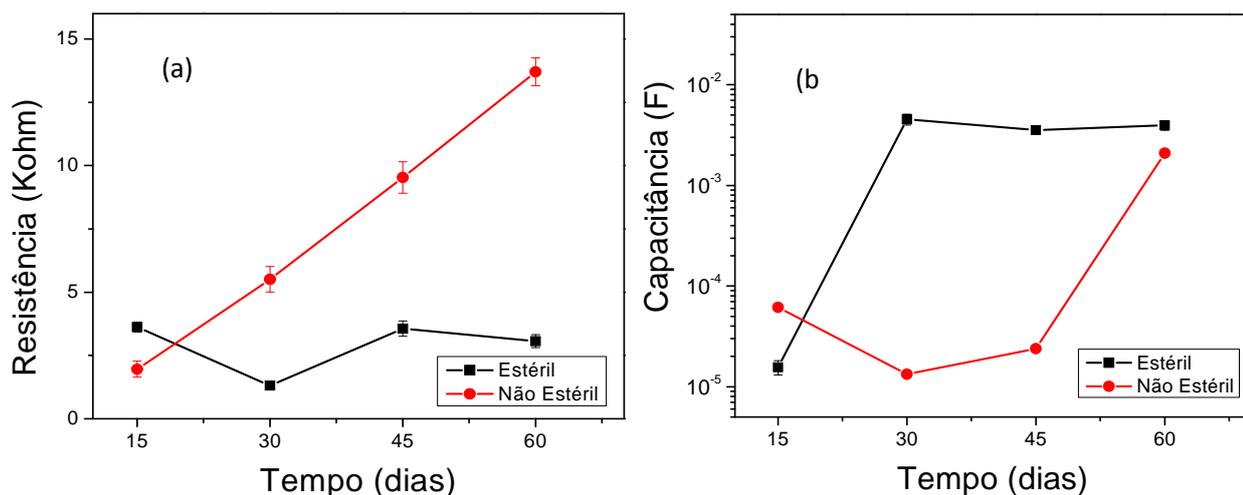


Figura 5: Revestimento (Z) – (a) Resistência x tempo; (b) Capacitância x tempo.

Na Figura 5, observa-se o comportamento da resistência e da capacitância para a tinta rica em zinco. Os valores de resistência obtidos em ambas as condições são baixos, uma vez que esta tinta por ser constituída de zinco metálico apresenta certa condutividade.

Como pode ser observado, tem-se um aumento acentuado da resistência do revestimento imerso em meio não estéril. Esse comportamento pode relacionar-se ao processo de oxidação do zinco metálico, gerando produtos de corrosão sobre a superfície e nos poros do revestimento, ou ainda, à presença de biofilme sobre o revestimento, o que poderia contribuir para o processo de isolamento da superfície, dificultando a permeação do eletrólito.

Em ambos os meios observa-se o aumento da capacitância em função do tempo de imersão. Há, porém, um aumento bastante acentuado nos primeiros 30 dias de teste para a tinta exposta ao meio estéril, sugerindo uma permeação de água mais intensa nessa condição.^(10,11)

Com o passar do tempo, para o meio não estéril observa-se uma estabilização dos valores de capacitância por volta de 10^{-3} F, o que seria indicativo da saturação do revestimento. O processo de permeação em meio não estéril, mostrou-se mais lento uma vez que se obtiveram valores de capacitância mais baixos ao longo do tempo, comparado com o meio estéril.

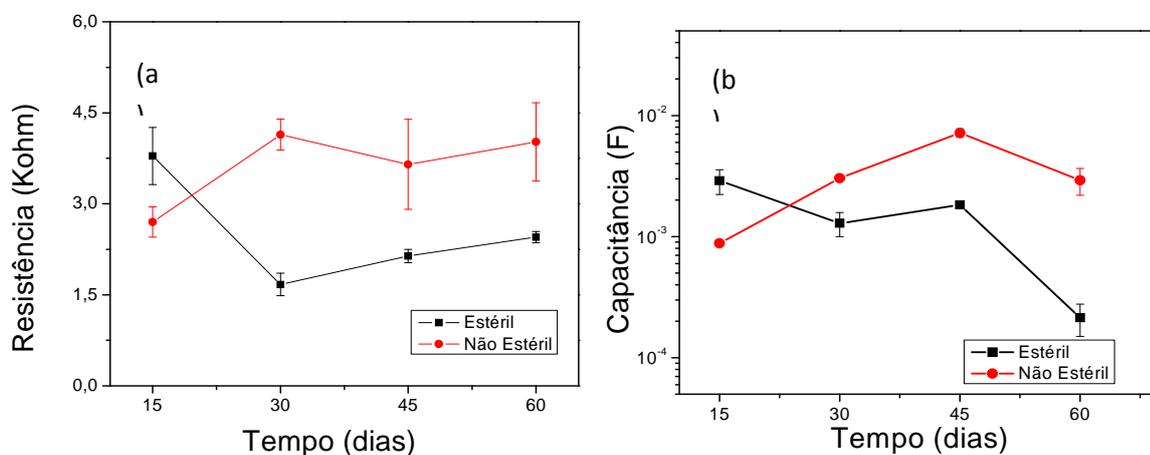


Figura 6: Revestimento (G) – (a) Resistência x tempo; (b) Capacitância x tempo.



Os comportamentos da resistência e da capacitância para o revestimento galvanizado são apresentados na Figura 6. Os valores resistivos apresentados são baixos por tratar-se de um revestimento metálico. Além disso, apesar do revestimento Z ser composto por zinco metálico, este apresentou valores resistivos um pouco mais altos do que o sistema galvanizado, uma vez que a tinta rica em zinco por apresentar resina em sua constituição contribui para a elevação da resistência do sistema.

Observa-se na Figura 6a maiores valores de resistência ao longo do tempo para o revestimento exposto ao meio não estéril, o que mais uma vez é associado à formação de produtos de corrosão sobre a superfície do revestimento.

Contudo, diferentemente do que foi observado para a tinta rica em zinco, o sistema galvanizado apresentou valores de capacitância superiores para o meio não estéril. Provavelmente, o processo corrosivo da camada galvanizada de forma mais intensa no meio não estéril, ocasionou a presença mais acentuada de falhas no revestimento, e assim permitindo maior permeação de água no sistema, obtendo-se valores de capacitância mais elevados.

4 CONCLUSÕES

Os revestimentos a base de zinco apresentaram fragilidade quando expostos à presença de cloreto, contudo tanto a superfície galvanizada (G) quanto a pintura rica em zinco (Z) atuaram eficientemente através do mecanismo de proteção catódica, não sendo observado, para ambos os revestimentos, corrosão do metal base.

Observaram-se através da avaliação das curvas de potencial de circuito aberto diferenças entre os potenciais para o meio estéril e o meio não estéril. Possivelmente, diferenças de concentração da microbiota presente na água do mar estariam contribuindo para o processo de deslocamento do potencial e complexidade de interpretação da influência microbiana neste parâmetro.

A análise de impedância mostrou-se bastante sensível à presença de defeitos na película de tinta, sendo possível detectar aumentos bruscos de capacitância quando do surgimento de empolamentos sobre a película de tinta.

Para os sistemas de revestimentos (G) e (Z) foram observados valores de resistência bastante baixos, associados principalmente à presença do zinco metálico em sua constituição.

Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa Galvanisa (Igarassu – PE) por possibilitar a aplicação dos revestimentos em suas instalações.



REFERÊNCIAS

- 1 Del Amo, B.; Véleva, L.; Di Sarli, A. R.; Elsner, C.I. Performance of coated steel systems exposed to different media. Part I. Painted Galvanized steel. *Progress in Organic Coatings*. 50: 179–192, p., 2004.
- 2 Marchebois, H.; Joiret, S.; Svall, C; Bernard, J e Touzain, S. Characterization of Zinc-Rich Powder Coatings by Eis and Raman Spectroscopy. *Surface and Coatings Technology*. 157: 151–161p., 2002.
- 3 Gnecco, C.; Mariano, R. e Fernandes, F. Tratamento de Superfície e Pintura. Instituto Brasileiro de Siderurgia. Centro Brasileiro da Construção em Aço. Rio de Janeiro, 2003.
- 4 Fazenda, J.M.R. Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia. 2.ed. São Paulo: Abrafati, 1995. 2.v.
- 5 Nunes, L.P e Lobo, A.C.O. Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva. 2.ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 1998. 1.v, 250p.
- 6 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 7399: 2009. Produto de aço ou ferro fundido galvanizado por imersão a quente - Verificação da espessura do revestimento por processo não-destrutivo - Método de ensaio.
- 7 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7398:2009. Produto de aço ou ferro fundido galvanizado por imersão a quente - Verificação da aderência do revestimento - Método de ensaio.
- 8 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 11003:2009 Versão Corrigida: 2010. Tintas — Determinação da aderência
- 9 Vergés, G. R. Estudo do Desempenho de Sistemas de Pintura para Materiais de Distribuição das Redes de Energia Elétrica Situadas em Regiões Litorâneas. 213p. Dissertação de Mestrado – Setor de Tecnologia (Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- 10 Leite, A. O. S. Desenvolvimento e Estudos de Tintas Epóxis Anticorrosivas Ecologicamente Corretas. Tese de Doutorado em Química Inorgânica. UFCE. Fortaleza, 2004.
- 11 Deflorian, F.; Fedrizzi, I.; Rossi, S. e Bonora, P. I. Organic Coatings Capacitance Measurement by Eis: Ideal and Actual Trends. *Eletrochimica Acta*, V.44, 4243-4249 p., 1999.