

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROJETO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

EDUARDO CORREA VALPASSOS MOTTA
JOSÉ GUILHERME DE ALMEIDA VAQUEIRO

FAMILIARIZAÇÃO COM ENSAIOS DE DESEMPENHO DE
TINTAS: UM BREVE COMPARATIVO ENTRE AS TINTAS
ALCATRÃO DE HULHA E TAR FREE

VITÓRIA
2009

EDUARDO CORREA VALPASSOS MOTTA
JOSÉ GUILHERME DE ALMEIDA VAQUEIRO

FAMILIARIZAÇÃO COM ENSAIOS DE DESEMPENHO DE TINTAS: UM BREVE COMPARATIVO ENTRE AS TINTAS ALCATRÃO DE HULHA E TAR FREE

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheiro Mecânico.

Orientador: Marcelo Camargo Severo de Macedo.

VITÓRIA
2009

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Espírito Santo.

Aos colegas e amigos do curso de Engenharia Mecânica e em especial às funcionárias do colegiado, Maria J. S. Santos e Celina dos Santos.

Ao professor Marcelo C. S. de Macedo pela orientação na elaboração deste projeto.

À companhia Vale pela disponibilização de material utilizado no projeto em especial ao Supervisor Carlos Fernando Pimentel pelo apoio e compreensão demonstrada durante a execução do trabalho.

Aos Técnicos Especialistas, José Amilton Brito e Jorge Fia Garcia por todo o conhecimento e sabedoria.

À empresa NM Engenharia e ao Engenheiro Pedro que disponibilizou material e orientação.

À empresa TSA que possibilitou o uso de seu Laboratório de Revestimento sob gerência do Engenheiro Cristiano Poloni e coordenado pelo Supervisor Luiz Henrique Duarte que foi de grande ajuda durante todo o período dos testes.

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

RESUMO

Este trabalho objetiva a familiarização com ensaios laboratoriais de películas de tinta por meio de um comparativo de desempenho das tintas Tar Free e Alcatrão de Hulha em área Industrial-Marinha.

Pela preocupação com questões ambientais e de segurança do trabalho em relação ao componente alcatrão de hulha, surgiu o interesse pela substituição da tinta de comprovada eficiência Alcatrão de Hulha pela tinta Tar Free na área industrial da companhia Vale. Por desconhecer a eficácia deste novo revestimento foi feita a opção de compará-las antes de sua substituição efetiva. Para realização deste comparativo foram preparadas as superfícies dos corpos de prova em aço carbono para que recebessem revestimento com os dois tipos de tinta. Após serem tratados e pintados, alguns foram expostos em área sob efeito dos agentes agressivos do meio e outros às técnicas laboratoriais de ensaio. A opção por expor os corpos de prova em loco se deve ao fato de o comportamento das tintas apresentar variações de acordo com o meio ao qual estão expostas.

O resultado deste comparativo foi inconclusivo devido ao curto espaço de tempo disponível para o avanço da corrosão nas amostras expostas ao ambiente Industrial-Marinha e devido à pequena quantidade de corpos de prova utilizados, assim como, falhas nas realizações dos ensaios laboratoriais.

Palavras chave: corrosão, pintura, Alcatrão de Hulha, revestimento, Tar Free.

ABSTRACT

This work has the objective of familiarization with painting coats laboratorial tests through a comparative about the performance of paints Tar-Free and Coal Tar at Industrial-Marine area.

Due to the concern about environment and safe work issues that are related to the Coal Tar component, became of the company's interest the replacement of the efficient Coal Tar for Tar-Free paint at Vale's industrial area. Because there was a lack of knowledge about the efficiency of this new coating it was decided to compare the paints performance before a substitution was effectively made. For the realization of this comparative test the carbon steel surfaces were prepared so they could receive both types of coating. After treated and painted, some were exposed to the aggressive effects of the environment in which they were put under and the others to laboratorial test techniques. The decision to expose the coupons in area was made because the behavior of the coatings present variations according to the local they are exposed.

The results of this comparative was inconclusive due to the short period of time available to the corrosion advance on the exposed coupons and the small quantity of coupons used, as the, fails in laboratorial tests development.

Key words: Corrosion, paint, coal tar, coating, tar free

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
Objetivo	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 Corrosão	11
2.2 Pintura Industrial	13
2.2.1 Preparação da Superfície	14
2.2.1.1 Limpeza da Superfície	15
2.2.1.1.1 Limpeza Manual.....	15
2.2.1.1.2 Limpeza Mecânica	15
2.2.1.1.3 Limpeza com Emprego de Solventes	16
2.2.1.1.4 Limpeza por Jateamento Abrasivo	16
2.2.1.2 Controle da Rugosidade.....	17
2.2.1.3 Padrões de Limpeza da Superfície	17
2.2.1.3.1 Graus de Corrosão.....	17
2.2.1.3.2 Graus de Preparação	18
2.2.2 Aplicação de Tintas.....	19
2.2.2.1 Homogeneização	20
2.2.2.1.1 Tintas Monocomponentes	20
2.2.2.1.2 Tintas Bicomponentes.....	20
2.2.2.2 Classificação VOC	20
2.2.2.3 Diluição	21
2.2.2.4 Condições de Aplicação de Tintas	22
2.2.2.5 Processos de Aplicação	22
2.2.2.6 Medidas de espessura da tinta.....	24
2.2.3 Tintas	25
2.2.3.1 Constituintes das Tintas	25
2.2.3.1.1 Resina (veículo fixo).....	25
2.2.3.1.2 Solventes (veículos voláteis)	28
2.2.3.1.3 Aditivos	28
2.2.3.1.4 Pigmentos	29
2.2.3.2 Camadas de Tintas	30
2.2.3.2.1 Primer	30
2.2.3.2.2 Intermediária	30
2.2.3.2.3 Acabamento (Esmalte).....	30

2.2.3.3 Escolha do Sistema de Pintura	31
2.2.3.4 Classificação dos Ambientes	32
2.2.4 Questões Ambientais e de Segurança	34
2.2.5 Aspectos Econômicos	35
 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	 37
3.1 Seleção das Amostras	37
3.2 Definição do Esquema de Pintura	37
3.3 Preparação dos Corpos de Prova	38
3.4 Revestimento dos Corpos de Prova com as tintas Alcatrão de Hulha e Tar Free	38
3.5 Exposição	40
3.6 Ensaaios laboratoriais	42
3.6.1 Holiday Detector	42
3.6.2 Descolamento Catódico	43
3.6.3 Pull-Off	45
 4 RESULTADOS	 47
4.1 Rugosidade do Substrato	47
4.2 Medições da Espessura de Película de Tinta	47
4.3 Avanço da Corrosão	47
4.4 Descolamento Catódico	51
4.5 Pull-Off	54
 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	 59
 6 CONCLUSÃO	 60
 7 SUGESTÕES	 61
 8 REFERÊNCIAS	 62

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ciclo dos metais	11
Figura 2 – Pistola de agulhas (à esq.) e lixadeira rotativa atuando no tratamento de superfícies de aços estruturais em um carregador de navio.	15
Figura 3 – Jateamento abrasivo	16
Figura 4 – Graus de corrosão	18
Figura 5 – Graus de Preparação	19
Figura 6 – Pistola convencional.....	23
Figura 7 – Aparelho magnético.....	24
Figura 8 – Medidor eletrônico de espessura.....	24
Figura 9 – Obtenção da resina epoxídica	27
Figura 10 – CP's preparados para serem enviados a ambiente Industrial-Marinho. 40	
Figura 11 - Vista aérea das usinas III e IV do complexo industrial da companhia Vale onde encontra-se os CP's	40
Figura 12 - Vista interna da galeria subterrânea do transportador de correia 3T2TC onde foram expostos os CP's	41
Figura 13 - Corpos de prova em exposição	42
Figura 14 - Ensaio de descolamento catódico	43
Figura 15 – Graus de empolamento variando de 4 à 8 nas frequências Médio e Denso.....	44
Figura 16 – Equipamento Elcometer 110	45
Figura 17 – Ensaio de aderência Pull-Off	46
Figura 18 – CP 2 em exposição, datas na sequência 17/09, 01/10, 14/10, 05/11	48
Figura 19 – a) CP nº2 antes; b) CP nº2 depois; c) CP nº7 antes; d) CP nº7 depois. 49	
Figura 20 – e) CP nº9 antes; f) CP nº9 depois; g) CP nº14 antes; h) CP nº14 depois.	50
Figura 21 – Aspecto visual do empolamento das amostras após ensaio de Descolamento Catódico. i) Tar-Free; j) Alcatrão de Hulha.....	52
Figura 22 – Cortes para ensaio de arrancamento (à esq.) e o próprio ensaio de arrancamento	53
Figura 23 - Resultado dos testes no CP nº1 em alcatrão de hulha (k) e no CP nº8 em Tar-Free (l), quanto ao teste de arrancamento	53
Figura 24 – Corpo de prova nº 12 revestido com tinta Tar Free (m) e corpo de prova nº 06 revestido com Alcatrão de Hulha (n) após ensaio Pull-Off.....	57
Figura 25 – Realização dos testes de aderência Pull-Off. Parafusos colados à placa (acima) e parafusos após serem arrancados.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Custos estimados de corrosão	13
Tabela 2 – Compatibilidades entre tintas.....	31
Tabela 3 – Sistemas para ambientes marítimos	33
Tabela 4 – Sistemas para ambientes enterrados.....	33
Tabela 5 – Custo da aplicação de esquema de pintura à base de Alcatrão de Hulha	35
Tabela 6 – Custo da aplicação de esquema de pintura à base de Alcatrão de Hulha	36
Tabela 7 – Divisão dos corpos de prova.....	39
Tabela 8 – Medições de espessura	47
Tabela 9 – Espessuras médias	47
Tabela 10 - Resultados do ensaio de aderência pelo método de tração.....	54

1 INTRODUÇÃO

De um modo geral, a corrosão é um processo resultante da ação do meio sobre um determinado material, causando sua deterioração.

Do ponto de vista econômico, os prejuízos causados atingem custos extremamente altos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento; isto sem falar dos acidentes e perdas de vidas humanas provocados por contaminações, poluição e falta de segurança dos equipamentos. Segundo Nunes e Lobo (apud TOMASHOV, 1990, p. 4), “Em termos de quantidade de material danificado pela corrosão, estima-se que uma parcela superior a 30% do aço produzido no mundo seja usada para a reposição de peças e partes de equipamentos e instalações deteriorados pela corrosão”.

Um dos modos mais populares de combate à corrosão e um dos que tem melhor relação custo benefício é a pintura. Sua utilização no meio industrial propicia não só o efeito de prevenção à corrosão mas também melhoria estética, sinalização, distinção de equipamentos dentre outros fatores. Apesar do domínio de técnicas pintura serem antigas, o avanço tecnológico das tintas só ocorreu com o desenvolvimento de novos polímeros. No caso das tintas utilizadas neste projeto a resina utilizada é a Epóxi, descoberta na década de 40.

Nos últimos anos, o avanço tecnológico tem sido intenso tanto no que diz respeito a novas resinas e outras matérias-primas empregadas na fabricação das tintas quanto em novas técnicas de aplicação. As restrições impostas por leis ambientais têm obrigado os fabricantes a desenvolver revestimentos com teores mais baixos de compostos orgânicos voláteis, que como consequência, possuem teor de sólido mais alto. A criação da tinta Tar Free é um exemplo claro do avanço mencionado, pois se trata de uma tinta com baixo teor de VOC (sigla em inglês para: Compostos

Orgânicos Voláteis), o que significa que é ecologicamente correta e possui alto sólido por volume, que representa melhor relação custo benefício.

Objetivo

O objetivo deste estudo é familiarizar-se com ensaios laboratoriais de desempenho de tintas através do comparativo entre as tintas Epóxi Poliamida Alcatrão de Hulha, e a tinta Tar Free, epóxi livre de alcatrão e com baixo teor de compostos orgânicos voláteis, em suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Para este estudo foram realizados ensaios em laboratório, além de exposição dos corpos de prova em área.

Corpos de prova revestidos com ambas as tintas serão expostos a um ambiente industrial-marinho e submetidos a testes laboratoriais. Com os resultados obtidos será feito um estudo técnico para avaliar a viabilidade da substituição da tinta Epóxi Alcatrão de Hulha pela Tar Free.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corrosão

A corrosão de uma maneira geral é a deterioração de um material por sua reação com o meio em que está inserido. Essa reação, que pode ser uma interação química ou eletroquímica, pode estar associada a esforços mecânicos. Uma definição da corrosão restrita aos metais é “metalurgia extrativa ao reverso” (FONTANA, 1967, p. 2, tradução nossa), exemplificada na figura 1. Esse processo resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia.

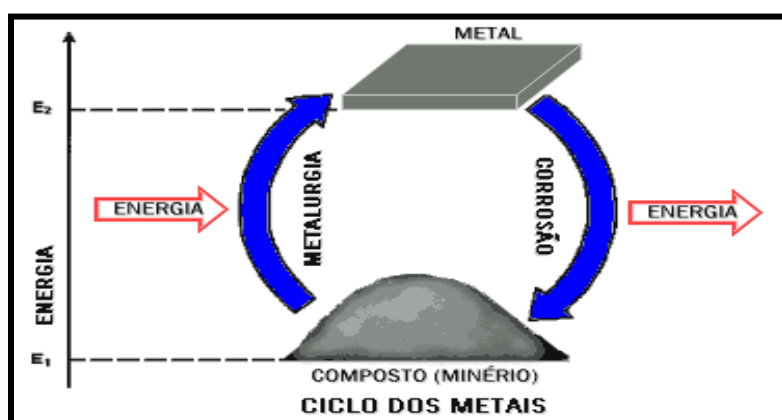


Figura 1 - Ciclo dos metais

Fonte: Gnecco, Mariano e Fernandes (2003)

Essa interação entre o material e o meio ambiente acelera a decomposição do material gerando desgaste, alterações químicas e estruturais, comprometendo desta forma sua vida útil.

Como a utilização de ligas metálicas é imprescindível na vida moderna, o combate à corrosão é necessário, principalmente por se tratar de um processo espontâneo. A utilização dos meios de combate à corrosão deve levar em conta aspectos técnicos e financeiros.

Tratando-se de aspectos técnicos devemos estar atentos a um parâmetro de grande importância: o meio de exposição. A utilização de inibidores de corrosão, o controle de agentes agressivos, o uso de proteção catódica, a modificação do metal ou a interposição de barreiras são algumas formas de proteger seu material do meio a que ele está submetido.

A respeito dos aspectos financeiros é necessário relacionar o custo-benefício das alterações ou proteções a serem feitas no material em questão. Podemos citar aqui que a utilização de aços inoxidáveis nem sempre é economicamente viável.

Com a utilização crescente de materiais metálicos em todo tipo de atividade, cresce também os custos envolvidos nos processos de perdas por corrosão. Segundo Gentil (1996) as perdas econômicas que atingem essas atividades podem ser classificadas em diretas ou indiretas. Seriam perdas diretas os custos com a substituição de equipamentos ou peças que sofreram corrosão, assim como, os custos e a manutenção dos processos de proteção (incluindo a pintura). E as perdas indiretas seriam as paralisações de produção por motivo de algum dano, contaminação de produtos (alimentícios por exemplo), perda de eficiência e até mesmo o superdimensionamento de projetos (devido a velocidades desconhecidas de corrosão).

Com isso os custos com corrosão atingem marcas elevadíssimas. Segundo Nunes e Lobo (apud HOAR, 1990, p. 4), “Sob o ponto de vista de custo, estima-se em 3,5% do Produto Nacional Bruto o dispêndio com a corrosão em países industrializados”. A tabela 1 estima, para o ano de 1993, os custos com corrosão de alguns países considerando o percentual citado.

Tabela 1 - Custos estimados de corrosão

País	PNB	Corrosão (US\$ bilhões)
EUA	6.300	220,5
Japão	4.200	147,0
Alemanha	1.750	61,25
França	1.280	44,8
Inglaterra	1.000	35,0
Itália	1.000	35,0
Canadá	550	19,25
Espanha	550	19,25
Brasil	507,4	17,76
China	420	14,7
Rússia	400	14,0

Fonte: Gentil (1996)

Os problemas relativos à corrosão afetam todo o tipo de atividade, com notória participação e importância no ramo industrial. Para a utilização em estruturas expostas a atmosfera em geral, os metais ferrosos (aço-carbono e ferro fundido) continuam sendo os mais utilizados, restando o uso de barreiras intermediárias entre o material e o meio como forma de proteção.

2.2 Pintura Industrial

Uma das formas de se criar barreiras intermediárias como proteção anticorrosiva, é a utilização de tintas ou sistemas de pintura. A utilização deste artifício gera uma boa relação custo-benefício, facilidade de aplicação e de manutenção.

A aplicação de tintas também proporciona outras propriedades ao material base, como:

- Identificação de tubulações e tanques;
- Impedir incrustação de organismos marinhos;

- Impermeabilização;
- Controle da rugosidade superficial;
- Melhorar a apresentação estética dos equipamentos;
- Aumentar a resistência à abrasão.

2.2.1 Preparação da Superfície

Para que a pintura tenha bom desempenho, o preparo de sua superfície de maneira adequada é de fundamental importância.

As moléculas presentes nas resinas das tintas reagem de maneira física ou química com moléculas presentes nos metais. Junto com uma dessas reações associa-se a ligação mecânica, a qual necessita de uma certa rugosidade na superfície do substrato.

É necessário então executar ações que obtenham a limpeza e rugosidade adequadas para determinada superfície. A limpeza visa eliminar os materiais estranhos, como contaminantes, oxidações e tintas mal aderidas, que poderiam prejudicar a aderência da nova tinta. A rugosidade aumenta a superfície de contato e também ajuda a melhorar esta aderência.

Alguns materiais dispostos sobre a superfície do material a qual será aplicado a pintura podem ser considerados contaminantes e devem ser removidos.

O aço é constituído basicamente de ferro e carbono, com alguns outros elementos de liga que estão presentes seja porque estes integravam as matérias primas com que foram fabricados, seja porque lhe foram adicionados para que assim adquirissem determinadas propriedades. Então, qualquer material presente na superfície do aço diferente dos anteriormente citados são considerados contaminantes e devem ser removidos.

Alguns dos contaminantes que frequentemente podem ser encontrados no ambiente escolhido para os testes deste trabalho são: cloreto de sódio e cloreto férrico (comuns em ambientes à beira-mar) e nitratos, cloretos e sulfatos ferrosos (comuns em ambientes industriais).

2.2.1.1 Limpeza da Superfície

2.2.1.1.1 Limpeza Manual

Na limpeza com ferramentas manuais utilizam-se escovas com cerdas de aço, lixas, raspadores, picadores, mantas e outras ferramentas manuais de impacto. Para esse tipo de limpeza adota-se a referência da Norma Petrobrás N-6.

2.2.1.1.2 Limpeza Mecânica

Segundo a Norma Petrobrás N-7 (1998, p. 3) a limpeza mecânica é um “Método de tratamento que compreende o emprego de ferramentas elétricas ou pneumáticas, escovas de corpo rotativo, lixadeiras ou esmerilhadeiras rotativas (figura 2), pistoletes de agulha (figura 2) ou outras ferramentas de impacto ou rotativas ou a combinação das mesmas”.



Figura 2 – Pistola de agulhas (à esq.) e lixadeira rotativa atuando no tratamento de superfícies de aços estruturais em um carregador de navio.

2.2.1.1.3 Limpeza com Emprego de Solventes

A limpeza com solventes deve ser realizada, quando necessária, antes da execução de tarefas de remoção da ferrugem, carepa de laminação, ou da remoção de tinta antiga aderente. Este processo de limpeza tem como objetivo remover materiais estranhos como óleo, graxa, terra e outros contaminantes da superfície dos aços com emprego de solventes, emulsões e compostos para limpeza.

2.2.1.1.4 Limpeza por Jateamento Abrasivo

O jateamento abrasivo é um dos métodos de preparação de superfície mais eficiente, tanto na remoção de contaminantes como na formação de um perfil de ancoragem adequado para a aderência dos sistemas de pintura. O jateamento consiste em uma operação de limpeza que utiliza uma fonte de ar comprimido, quando o ar (em alta velocidade) passa pela máquina de jato “carrega” grãos do abrasivo que são arremessados contra a superfície desejada retirando óxidos, tintas, contaminantes e outros. Alguns dos abrasivos mais utilizados nesse tipo de operação são: areia, granalhas de aço e óxido de alumínio (Sinterball).



Figura 3 – Jateamento abrasivo

A figura 3 mostra um dos compressores e uma das máquinas de jato utilizado no tratamento de superfícies, assim como, uma estrutura de correia transportadora oxidada sendo jateada.

2.2.1.2 Controle da Rugosidade

Quando um processo completo de jateamento é realizado consegue-se limpeza e um determinado grau de rugosidade na superfície do material. Essa rugosidade pode ser controlada e é chamada de perfil de ancoragem.

“O perfil de rugosidade ideal é aquele entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{3}$ da espessura total da camada de tinta somadas todas as demãos. Por exemplo, se a espessura é igual a 120 μm , o perfil deverá estar entre 30 e 40 μm .” (GNECCO; MARIANO; FERNADES, 2003, p. 15).

Rugosímetros e discos comparadores são os aparelhos mais utilizados nas medições de rugosidade.

2.2.1.3 Padrões de Limpeza da Superfície

Os graus de limpeza a serem atingidos pelas superfícies de aço devem corresponder aos padrões visuais fotográficos da Norma Sueca SIS-055900/1967. Esta norma classifica os graus de enferrujamento definidos pelos padrões visuais fotográficos A, B, C e D.

2.2.1.3.1 Graus de Corrosão

São definidos por meio de fotografias, como mostrados na figura 4, que mostram o estado de intemperismo em que o aço-carbono laminado a quente se encontra anteriormente à limpeza.

- *Grau A*: superfície de aço completamente coberta de carepa de laminação intacta e com pouca ou nenhuma corrosão.

- *Grau B*: superfície de aço com princípio de corrosão e da qual a carepa de laminação tenha começado a desagregar.
- *Grau C*: superfície de aço da qual a carepa de laminação tenha sido eliminada pela corrosão ou possa ser retirada por meio de raspagem, desde que não apresente corrosão alveolar.
- *Grau D*: superfície de aço da qual a carepa de laminação tenha sido eliminada pela corrosão e que apresente corrosão alveolar de severa intensidade.

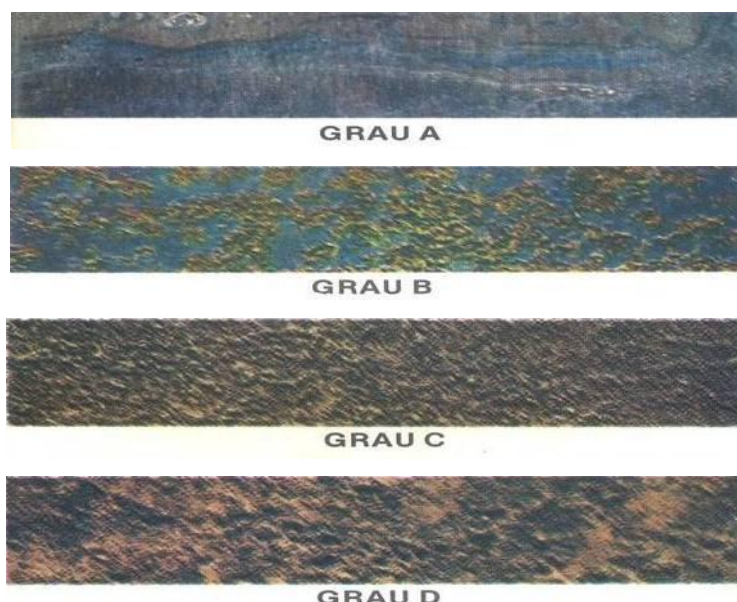


Figura 4 – Graus de corrosão

Fonte: Norma Sueca SIS-055900/1967

2.2.1.3.2 Graus de Preparação

São definidos por meio de fotografias, como mostrado na figura 5, que definem o grau de preparação da superfície após os processos de limpeza.

- *Grau St2*: superfície de aço completamente raspada com raspador ou metal duro e escova manual ou mecanicamente com escova de aço, esmerilhadeira, etc. O tratamento deve remover a carepa de laminação solta, a ferrugem e qualquer material. A superfície deve ser limpa, imediatamente, com ar seco e comprimido ou escova de pelo.

- *Grau St3*: superfície de aço completamente raspada com raspador ou metal duro e escova manual ou mecanicamente (com escova de aço, esmerilhadeira, etc.), mas de maneira muito mais minuciosa. Depois da remoção do pó a superfície deve apresentar brilho metálico claro.
- Sa 1 - Jato ligeiro “brush off” - executado de forma rápida, quase uma escovada” com o jato.
- Sa 2 - Jato comercial - executado de forma um pouco mais minuciosa do que no Jato ligeiro. Cerca de 65% das carepas e ferrugem são eliminadas
- Sa 2½ - Jato ao metal quase branco – mais minucioso que o anterior, sendo 95% de carepas e ferrugens removidas. A coloração da superfície é cinza clara, sendo toleradas pequenas manchas.
- Sa 3 - Jato ao metal branco - 100% das carepas e ferrugens removidas. É o grau máximo de limpeza. A coloração da superfície é cinza clara e uniforme.

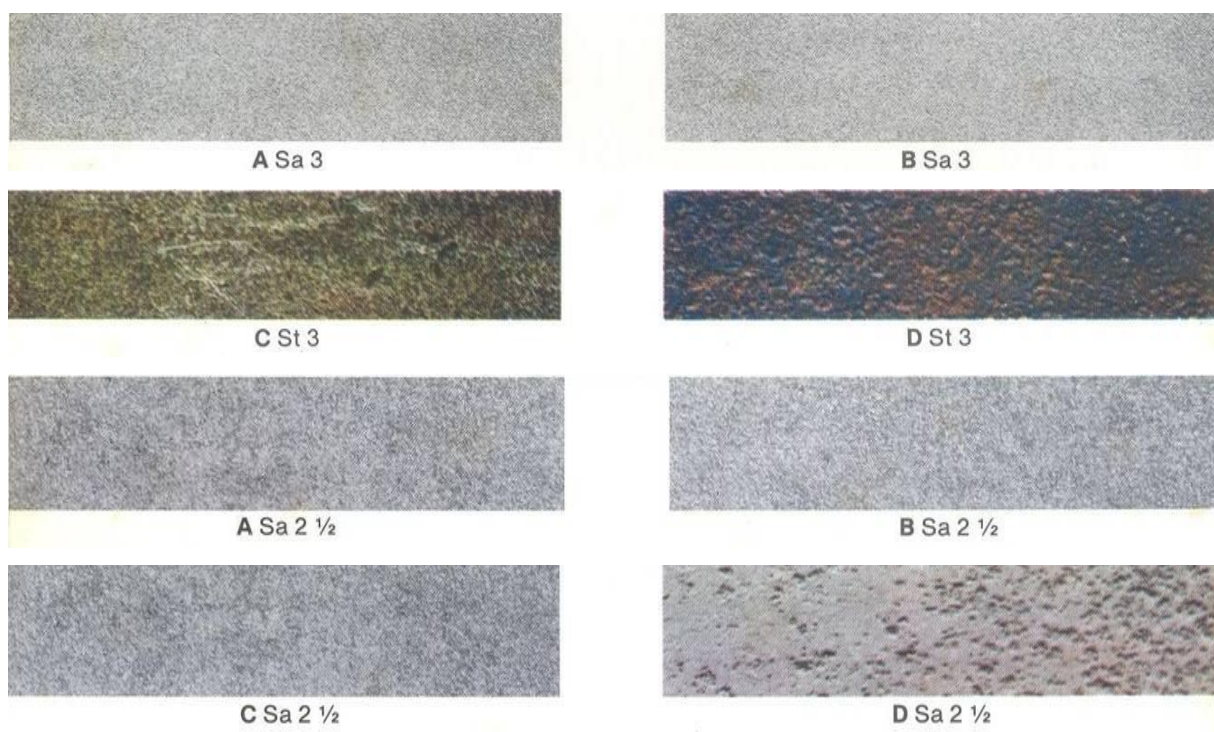


Figura 5 – Graus de Preparação

Fonte: Norma Sueca SIS-055900/1967

2.2.2 Aplicação de Tintas

2.2.2.1 Homogeneização

Como as tintas são constituídas de produtos em suspensão, a homogeneização das mesmas antes do uso é de fundamental importância, já que, há a tendência desses produtos sedimentarem por ação da gravidade formando duas fases distintas. Uma parte líquida superior com o veículo (solvente + resina + aditivos líquidos) e a outra inferior, a sedimentação, (pigmento sedimentado + cargas e aditivos sólidos). Os pigmentos das tintas são partículas muito pequenas, da ordem de 0,1 a 1,0 micrometros, mas possuem massa e acabam se depositando no fundo da lata. Por isso, é necessário mexer bem a tinta, com cuidado para que todo o pigmento seja redisperso.

2.2.2.1.1 Tintas Monocomponentes

Monocomponente significa tinta fornecida em uma única embalagem e que está pronta para o uso. No caso de aplicação à pistola, pode haver necessidade de diluição.

2.2.2.1.2 Tintas Bicomponentes

Bicomponente significa tinta fornecida em duas embalagens, cujos conteúdos devem ser misturados momentos antes do uso, para que as reações entre os componentes se processem.

2.2.2.2 Classificação VOC

VOC (Volatile Organic Compounds) é uma sigla em inglês que quer dizer: Compostos Orgânicos Voláteis. É a quantidade em massa de solventes orgânicos presentes em um volume de tinta ou resina, expresso em g/L ou Lb/galão. As resinas, por possuírem alta viscosidade, necessitam do uso dos solventes. Os

compostos orgânicos voláteis são poluentes atmosféricos que apresentam um impacto nocivo à saúde humana e, em conjunto com NO_x, são precursores do ozônio troposférico.

As tintas podem ser classificadas quanto ao seu conteúdo de solventes em Alto VOC ou baixo VOC. Com a evolução da tecnologia, é possível escolher tintas com menor quantidade de solventes. São as chamadas tintas de altos sólidos (HS) e de baixo (low) VOC.

2.2.2.3 Diluição

As tintas em geral são fornecidas mais grossas (alta viscosidade) e devem ser diluídas ou afinadas no momento do uso. A viscosidade mais alta serve para manter os pigmentos em suspensão. Quando a tinta é muito rala (diluída), os pigmentos se sedimentam rapidamente formando um bolo duro e compacto no fundo da lata. Para a dispersão desta sedimentação é necessário um agitador mecânico, nem sempre disponível na obra ou na oficina. A ficha técnica indica a proporção de diluição em volume e informa qual é o diluente que deve ser usado para afinar a tinta. A proporção de diluição depende das condições e do tipo de aplicação. Muitas tintas podem ser aplicadas a pincel ou a rolo sem necessidade de diluição. Já a pistola não consegue pulverizar a tinta se ela estiver muito grossa. A diluição afina a tinta permitindo que o ar comprimido transforme o líquido em micro gotas (spray) que são jogadas contra a superfície. O diluente é encontrado com outros nomes, como redutor, tiner (thinner), dissolvente, etc. Os nomes são diferentes, mas a finalidade é a mesma, pois o diluente serve para diluir a tinta, ou seja, afinar; o redutor serve para reduzir a viscosidade da tinta, ou seja, afinar a tinta e o thinner, como o nome indica em inglês, quer dizer afinador, ou seja, serve para afinar. O uso de diluente diferente do recomendado na ficha técnica pode causar defeitos na tinta e na pintura. É conveniente que o diluente seja o indicado e fornecido pelo mesmo fabricante da tinta, para evitar incompatibilidades com os solventes da tinta ou com a sua resina.

2.2.2.4 Condições de Aplicação de Tintas

Algumas condições podem influir no desempenho das tintas e, portanto devem ser respeitadas.

As temperaturas da tinta, do ambiente e da superfície, devem estar entre 16°C e 30°C para uma aplicação adequada. Essas temperaturas podem ser medidas com um termômetro de contato ou com um pirômetro a laser.

Outro fator importante é a UR (Umidade Relativa do Ar) que significa a quantidade de vapor contida no ar atmosférico. Segundo Gnecco, Mariano e Fernandes (2003, p. 33) “[...] Os limites normais para a UR é de 30 % a 60 % para evitar a condensação. Deve-se evitar a preparação da superfície e a aplicação de tintas quando a UR estiver maior que 85 %”.

Em climatologia e meteorologia, o termo ponto de orvalho se refere à temperatura a partir da qual o vapor d'água contido na porção de ar de um determinado local sofre condensação. Segundo a Norma Petrobrás N-13 (2001, p. 8) “Não deve ser aplicada tinta a superfícies metálicas cuja temperatura seja inferior à temperatura de ponto de orvalho + 3 °C ou inferior a 2 °C, a que for maior, ou em superfícies com temperatura superior a 52 °C. No caso de tintas a base de silicatos inorgânicos ricos em zinco, a temperatura da superfície metálica não deve exceder a 40 °C”.

2.2.2.5 Processos de Aplicação

Os processos de aplicação mais utilizados são:

- Trincha;
- Rolos;
- Pistola convencional;
- Pistola sem ar;

- Imersão.

A trincha é um dos métodos mais simples, de baixo custo, que normalmente é empregado em pequenas áreas, e recomendado para locais de difícil acesso, como cantos vivos e cavidades.

O rolo é largamente utilizado na indústria, podendo ser usado em extensas áreas planas, cilíndricas e esféricas de raio longo.

A pistola convencional (figura 6) deve ser preferencialmente utilizada em extensas áreas onde uma grande produtividade é desejada. “Este método de aplicação não deve ser usado em locais onde existam ventos fortes nem em estruturas extremamente delgadas que levam a perdas excessivas da tinta” (Norma Petrobrás N-13, 2001, p. 12), sendo preferido neste caso o uso do rolo.



Figura 6 – Pistola convencional

A pistola sem ar é recomendada para aplicações semelhantes, no entanto, o produto não é transportado por ar e sim bombeado até o bico da pistola, formando então um leque que é projetado na superfície do substrato. São mais utilizadas para tintas com baixo ou nenhum teor de solvente quando se deseja alta espessura por demão, e quando é necessário o uso de tintas com propriedades tixotrópicas.

No processo de imersão, a peça é mergulhada em um “banho” de tinta que está contida em um tanque. Esse processo gera uma boa economia, minimizando as perdas, no entanto, tende a gerar uma película de espessura irregular.

2.2.2.6 Medidas de espessura da tinta

A medida da espessura de tinta pode ser feita com ela ainda úmida, o que permite que o pintor já saiba no momento de aplicação qual será a espessura seca obtida.

E também pode ser efetuada após a evaporação dos solventes e da cura das tintas, ou seja, com a película seca, utilizando para isso diversos tipos de aparelhos. Entre eles os mais comuns são os magnéticos, e os mais usados destes são: o Magnético (jacaré, pica-pau ou Mikrotest) (figura 7) e o Eletrônico (figura 8).

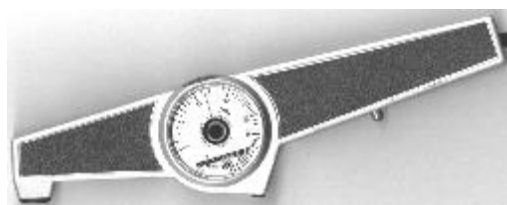


Figura 7 – Aparelho magnético
Fonte: Gnecco, Mariano e Fernandes (2003)



Figura 8 – Medidor eletrônico de espessura

2.2.3 Tintas

Tinta é um produto líquido ou em pó que quando aplicado sobre um substrato, forma uma película opaca, com características protetoras decorativas ou técnicas particulares.

2.2.3.1 Constituintes das Tintas

As tintas têm como componentes fundamentais: resina (veículo fixo), pigmentos, solventes (veículo volátil) e aditivos. No caso das tintas em pó, o solvente não está presente.

2.2.3.1.1 Resina (veículo fixo)

“[...]É o constituinte ligante ou aglomerante das partículas de pigmento e o responsável direto pela continuidade e formação da película de tinta. Como consequência, responde pela maioria das propriedades físico-químicas da mesma.” (Gentil, 1996). Em sua maioria, as resinas, são de natureza orgânica, exceto o silicato inorgânico de zinco.

Podemos citar como exemplos de resinas: acrílicas, epoxídicas, alquídicas, poliuretânicas, etil silicanato de zinco e silicone.

- Acrílicas – Tintas monocomponentes a base de solventes orgânicos ou de água. São tintas indicadas, em geral, para ambientes de média agressividade e industrial moderado.
- Epoxídicas – São tintas bicomponentes de secagem ao ar. Os componentes são chamados de parte A e parte B. A cura se faz por meio de reação química entre as duas partes. O componente A é geralmente resina epóxi, e o B pode ser poliamina, poliamida ou isocianato alifático.

- Alquílicas – Tintas monocomponentes, conhecidas como Esmaltes ou Primers sintéticos. São usadas em interiores secos e protegidos, ou em locais externos não sujeitos à poluição.
- Poliuretânicas – Bicomponentes de secagem ao ar. Essas tintas caracterizam-se pelas excelentes propriedades anticorrosivas, em meios de alta agressividade, bem como por suas notáveis propriedades físicas da película, como dureza, resistência à abrasão, etc.
- Etil Silicanato de Zinco - São tintas bicomponentes de secagem ao ar para serem aplicadas somente sobre aço carbono. Os dois componentes são: o A, que pode conter o hidrolizado de silicato de etila ou o Silicato inorgânico de Sódio, Lítio ou Potássio e o B, o pó de zinco.
- Silicone – Tintas indicadas para altas temperaturas, resistindo a temperaturas de 600°C. Muito usada em caldeiras, tubulações quentes e chaminés.

No caso de nosso trabalho, comparamos tintas epoxídicas. As resinas epoxídicas são constituídas de Éter de Glicidil de Bisfenol A (EDGBA) são catalisadas com poliaminas, poliamidas e com isocianato alifático.

Essa resina é obtida a partir da salmoura e do petróleo (figura 9).

Os grupos C-C-O das extremidades são os grupos epóxi que dão nome à resina. A letra n indica o número de repetições do grupo entre parêntesis e quanto maior, mais flexível, mais impermeável e mais aderente é a resina e indica também se a resina é sólida ou líquida.

n grande -> sólida e

n pequeno -> líquida.

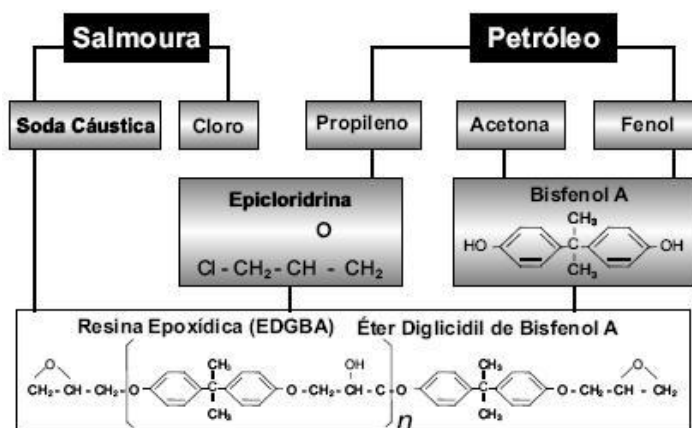


Figura 9 – Obtenção da resina epoxídica
 Fonte: Gnecco, Mariano e Fernandes (2003)

A resina epóxi (EDGBA) sozinha não tem propriedades interessantes para tintas. É necessário reagi-la com outra resina chamada de catalisador, agente de cura ou endurecedor e dependendo da sua natureza química teremos propriedades diferentes e específicas. Três resinas são as mais usadas:

- **Poliamina**

Estas resinas produzem polímeros com excelente dureza, aderência, resistência química e física e resistência a solventes, combustíveis e lubrificantes.

- **Poliamida**

Estas resinas produzem polímeros com excelente dureza, flexibilidade, aderência e excelente resistência à água e à umidade.

- **Isocianato**

Estas resinas produzem polímeros com excelente aderência sobre metais não ferrosos. O isocianato que propicia melhor resultado para tintas promotoras de aderência é o alifático.

As resinas epoxídicas emulsionadas permitem a produção de tintas à base de água, para alvenaria e para metais.

2.2.3.1.2 Solventes (veículos voláteis)

São compostos orgânicos e voláteis. Têm como principais funções: solubilizar a resina, controlar a viscosidade, facilitar a aplicação, homogeneizar a película, melhorar a aderência e atuar sobre a secagem.

Dentre os solventes utilizados podemos citar:

- Hidrocarbonetos alifáticos
- Hidrocarbonetos aromáticos
- Ésteres
- Álcoois
- Cetonas
- Glicóis
- Solventes filmógenos

2.2.3.1.3 Aditivos

São pequenas quantidades de compostos que são adicionados à formulação das tintas para que estas adquiram as características desejadas pelo fabricante.

Os principais tipos de aditivos são:

- Dispersantes – estabilizam a suspensão de pigmentos durante a estocagem, melhoram a aplicação e aderência das tintas enquanto líquidas;
- Plastificantes – conferem flexibilidade;
- Antibolhas – impedem a formação de bolhas de ar;
- Antipele – impedem a reação do oxigênio do ar com os óleos das tintas alquídicas, enquanto elas estão fechadas na embalagem;
- Secantes – reduzem o tempo de secagem;
- Espessantes – permitem maiores espessuras por demãos em superfícies verticais;
- Antifungos – protegem a tinta da ação de fungos e bactérias.

2.2.3.1.4 Pigmentos

São partículas finas. Os pigmentos são usados para, entre outros, dar cor, melhorar características físicas da película, auxiliar na proteção anticorrosiva e impermeabilizar.

Os pigmentos são comumente divididos em três grupos: anticorrosivos, coloridos e inertes.

- Anticorrosivos – protegem o substrato por mecanismos químicos ou eletroquímicos de ação corrosiva. Os pigmentos anticorrosivos produzem modificações no agente agressivo atenuando a sua agressividade. Como os gases do meio industrial, na sua maioria, são ácidos, alguns pigmentos anticorrosivos promovem uma neutralização e em alguns casos chegam até a alcalinizá-los. Em meio alcalino o aço é apassivado e praticamente não há corrosão. Outros pigmentos atuam formando uma camada protetora que isola o substrato metálico do meio agressivo que permeou. Cromato de zinco, zarcão, fosfato de zinco, silicato de cálcio, zinco metálico e óxido de ferro são alguns exemplos de pigmentos anticorrosivos extensamente utilizados em superfícies de aço.
- Coloridos – o que fornece as diferentes cores às tintas são os pigmentos. Diversas são as cores disponíveis e infinitas são as combinações, para isso sendo apenas necessário misturar diferentes pigmentos.
- Inertes (cargas) – agregam diversas características às tintas, no entanto, não conferem cor nem opacidade às mesmas. Entre as características mais usuais estão: formação de barreira contra a corrosão, melhora da lixabilidade da tinta, reduz o custo final, melhora a resistência ao desgaste e a abrasão.

2.2.3.2 Camadas de Tintas

Um sistema de pintura pode ser composto por mais de uma camada. Dependendo de sua posição ela pode ser chamada de: primer, intermediária e de acabamento. Dependendo do ambiente corrosivo será definido um sistema de pintura.

2.2.3.2.1 Primer

É a primeira camada de tinta, a que fica em contato com o substrato. Deve ter afinidade pelo material a ser protegido e conter pigmentos anticorrosivos. Também deve ter compatibilidade com a intermediária e/ou o acabamento.

2.2.3.2.2 Intermediária

Deve possuir a mesma qualidade das tintas do esquema, mas a sua função é a de aumentar a espessura do esquema e por isso, não necessita de pigmentos anticorrosivos ou coloridos.

2.2.3.2.3 Acabamento (Esmalte)

Deve ter compatibilidade com as outras camadas e resistir ao meio ambiente a que estiver exposta.

A compatibilidade entre as camadas de tinta pode ser vista na tabela 2.

Tabela 2 – Compatibilidades entre tintas

Tinta a ser aplicada	Tinta existente ou primer
Monocomponente sobre monocomponente	
Alquídica	Alquídica
Alquídica	Acrílica
Monocomponente sobre Bicomponente	
Alquídica	Epóxi
Acrílica	Epóxi
Bicomponente sobre bicomponente	
Epóxi	Epóxi
Poliuretano	Epóxi
Epóxi	Poliuretano
Poliuretano	Poliuretano

Fonte: Gnecco, Mariano e Fernandes (2003)

2.2.3.3 Escolha do Sistema de Pintura

Os meios agressores podem ser classificados como naturais ou não naturais. Sendo os naturais:

- Sol – radiação ultravioleta e variação de temperatura;
- Chuva – efeito de molhamento;
- Umidade – percentual de vapor contida no ar atmosférico;
- Névoa Salina –névoa de água salgada em que as gotículas são levadas para o continente pelo vento e se depositam nas superfícies. Por ser um eletrólito forte provoca intensa corrosão.

Sendo os não naturais:

Os poluentes atmosféricos emitidos por veículos, chaminés industriais e entidades que queimam combustíveis fósseis. Na queima desses combustíveis há produção de gases como: dióxido de carbono, dióxido de enxofre, trióxido de enxofre. Em contato com a água esses gases podem formar agentes corrosivos como, por exemplo, ácido sulfúrico.

2.2.3.4 Classificação dos Ambientes

Os ambientes podem ser classificados em:

- Rural – baixos teores de poluentes naturais;
- Urbano – ambiente um pouco mais agressivo com a presença de fuligem e dióxido de enxofre;
- Industrial – presença de produtos químicos (dióxido de enxofre, dióxido de carbono, ácido sulfídrico, etc.);
- Marítimo – Sol, chuva, névoa salina (predominância de NaCl), poeiras de areia.

O Centro Brasileiro da Construção em Aço (CBCA) recomenda esquemas de pintura de acordo com a agressividade do meio. Nas tabelas 3 e 4 são mostrados alguns exemplos de esquemas de pintura, lembrando que estes esquemas são recomendações baseadas no conhecimento prático de seus autores.

Tabela 3 – Sistemas para ambientes marítimos

Sistema	Tipo	Tinta	N demãos	EPS p/ demão (µm)	EPS Total (µm)	Observações
CBCA-16	Fundo	Primer etil silicanato de zinco	1	75	265	Sistema de custo alto por galão; Expectativa de durabilidade (8 a 12 anos); Excelente resistência ao ambiente marítimo; Boa resistência à calcinação.
	Intermediária	Tinta epóxi-poliâmida (tie-coat)	1	40		
	Acabamento	Esmalte Poliuretano	2	75		
CBCA-17	Fundo	Primer Epóxi rico em zinco	1	75	275	Sistema de custo alto por galão; Expectativa de durabilidade (7 a 11 anos); Excelente resistência ao ambiente marítimo; Boa resistência à calcinação.
	Intermediária	Esmalte Epóxi	1	125		
	Acabamento	Esmalte Poliuretano	1	75		
CBCA-18	Fundo	Primer Epóxi	2	125	300	Sistema de custo alto por galão; Expectativa de durabilidade (6 a 10 anos); Boa resistência à calcinação.
	Acabamento	Esmalte poliuretano	1	50		

Fonte: Gnecco, Mariano e Fernandes (2003)

Tabela 4 – Sistemas para ambientes enterrados

Sistema	Tipo	Tinta	N demãos	EPS p/ demão (µm)	EPS Total (µm)	Observações
CBCA-34	Fundo	Alcatrão de Hulha Epóxi (preta)	1	150	450	Sistema de custo alto por galão; Expectativa de durabilidade (7 a 11 anos); Boa resistência ao contato com água à temperatura de até 55°C; Este sistema não é indicado para água potável.
	Intermediária	Alcatrão de Hulha Epóxi (marrom)	1	150		
	Acabamento	Alcatrão de Hulha Epóxi (preta)	1	150		

Fonte: Gnecco, Mariano e Fernandes (2003)

2.2.4 Questões Ambientais e de Segurança

A Indústria de Tintas, assim como outras indústrias químicas, utilizam-se de uma grande quantidade de substâncias químicas. Estas substâncias, embora apresentem toxicidade variável, podem em determinadas condições ou concentrações produzir efeitos indesejáveis à saúde. Tais efeitos podem variar consideravelmente indo desde uma leve irritação na pele até uma intoxicação aguda grave, ou um efeito crônico como o câncer.

O Alcatrão de Hulha é um líquido escuro e viscoso, constituído essencialmente de hidrocarbonetos aromáticos, tais como benzeno, fenóis, naftaleno, cresóis, antraceno e piche. Um dos componentes mais perigosos presentes no alcatrão é o 3,4 benzo pireno. É um insumo cancerígeno durante sua manipulação e já foi proibido na Europa. Pintores e outros profissionais diretamente ligados aos trabalhos de pintura sofrem a agressão que este tipo de revestimento provoca no ser humano, chegando em alguns casos a provocar queimaduras de 2º grau. Esses profissionais mesmo usando corretamente os EPIs adequados, sempre acabam sofrendo os malefícios do produto. Além de tóxico à saúde humana, o alcatrão apresenta risco de contaminação hídrica, atmosférica e do solo. O alcatrão, porém, é um produto com alta resistência química e à abrasão e de baixo custo.

Em face da pressão social pelo uso das tintas ecologicamente corretas e de baixa toxidez, tintas epóxi Tar Free estão sendo lançadas no mercado com a intenção pura e simples de substituição das tintas epóxi a base de alcatrão. Os produtos Tar Free são produzidos com um epóxi modificado com resinas plásticas. Essas tintas são ecologicamente corretas, pois são de baixo teor de compostos orgânicos voláteis, isentas de metais pesados, podem ser utilizadas em contato com água potável (atendem as exigências da Resolução 105 do Ministério da Saúde – Anvisa) e podem ser produzidas em diversas cores, o que antes, com as tintas Epóxi-Alcatrão de Hulha, só era possível nas cores preta ou marrom escura.

2.2.5 Aspectos Econômicos

O custo operacional da pintura deve ser o menor possível. Não há sentido, do ponto de vista econômico, em se usar o que há de melhor e mais caro no mercado. Deve-se avaliar o custo inicial, o custo de manutenção, o desempenho da tinta e a vida do esquema de pintura. De um modo geral, dois custos são importantes na pintura industrial: o custo inicial e o custo de manutenção (retoque e repintura).

Segundo Nunes e Lobo (1990, p. 199), “O custo inicial costuma, em geral, situar-se entre 3 e 5% do custo da instalação a ser protegida, podendo alcançar, em casos excepcionais, valores da ordem de 10%”. A escolha de um esquema de pintura mais nobre está associado às condições para repintura deste equipamento e o custo que sua parada para pintura acarretará em perdas na produção. Geralmente, o custo da limpeza da superfície corresponde de 40 a 60% do custo total da pintura. O custo das tintas, de 20 a 40% e o custo da mão de obra entre 10 a 30%.

No caso apresentado, o serviço de pintura industrial é feito por uma empresa terceirizada, sendo o custo da mão de obra embutido no custo do metro quadrado da execução de cada serviço. Como exemplo, será visto o custo da aplicação do esquema de pintura utilizado nas bases dos transportadores da empresa Vale, à base de Alcatrão de Hulha (tabela 5).

Tabela 5 – Custo da aplicação de esquema de pintura à base de Alcatrão de Hulha

Serviço	Custo (R\$/m²)
Limpeza com solvente padrão N-5A	1,82
Jateamento Abrasivo padrão Sa-2 ½	32,50
2 demãos de 200µm de Alcatrão de Hulha N-1265	2 x 6,65 = 13,30
Total	47,62

Fonte: Contrato entre a empresa NM engenharia e a Vale (2007)

Do custo total de R\$ 47,62. A aplicação da tinta representou 35% do custo total. É importante ressaltar que o custo da mão de obra está embutido nesse valor. Segundo Solera, Gnecco e Brunelli (acesso em 29 nov. 2009), no informativo da empresa Sherwin Williams, o Sumastic Tar Free tem custo por metro quadrado 57,5% maior que o Sumastic 265, Epóxi poliamida Alcatrão de Hulha. Devido ao fato

do custo da mão de obra estar embutido no valor apresentado na tabela 5, não é possível prever o valor exato que seria cobrado pela empresa NM Engenharia à Vale na aplicação deste produto. Se for considerado que o custo de aplicação da tinta Tar Free será 57,5% maior que a do Alcatrão, o esquema de pintura teria esses custos (tabela 6):

Tabela 6 – Custo da aplicação de esquema de pintura à base de Alcatrão de Hulha

Serviço	Custo (R\$/m²)
Limpeza com solvente padrão N-5A	1,82
Jateamento Abrasivo padrão Sa-2 ½	32,50
2 demãos de 200µm de Alcatrão de Hulha N-1265	$2 \times 6,65 \times 1,57 = 20,88$
Total	55,20

Fonte: Contrato entre a empresa NM engenharia e a Vale (2007)

Isso acarretaria em um aumento em torno de 15,9% no custo do esquema completo.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Seleção das Amostras

Foram confeccionados 14 corpos de prova (CP's), nas dimensões 300 x 150 x 3,175 mm, retirados de chapa de aço carbono comum, ASTM A36, grau de intemperismo A, conforme norma ASTM D1014-09. O material utilizado é basicamente um aço carbono-manganês, com teores reduzidos de elementos de liga como cobre, silício, cromo e níquel. Além de ser o material proposto na norma, este aço é largamente utilizado na fabricação de equipamentos.

3.2 Definição do Esquema de Pintura

O esquema de pintura escolhido para o teste foi semelhante ao que se usa nos pés dos transportadores da empresa Vale (estrutura metálica formada geralmente por perfil tipo L de 3" que é chumbado no piso e sustenta a longarina do transportador) e em demais estruturas que estejam submersas, enterradas ou sob efeito constante de molhamento.

O esquema utilizado na usina é composto por:

- Limpeza com solvente segundo Norma Petrobrás N-5
- Jateamento abrasivo grau Sa 2 ½ segundo Norma Petrobrás N-9
- Aplicação de 2 demãos de aproximadamente 200µm de Alcatrão de Hulha segundo Norma Petrobrás N-1265 alcançando espessura de 400 µm

O esquema adotado neste comparativo foi:

- Limpeza com solvente segundo Norma Petrobrás N-5
- Jateamento abrasivo grau Sa 2 ½ segundo Norma Petrobrás N-9

- Aplicação de 1 demão de aproximadamente 200µm de Alcatrão de Hulha segundo Norma Petrobrás N-1265

A opção por aplicar apenas 1 demão de tinta e consequentemente obter espessura em torno de 200µm ao invés dos 400µm do esquema recomendado para o ambiente deve-se ao fato de o teste dispor apenas de 3 meses de exposição. O tempo ideal para o comparativo seria em torno de 1 a 2 anos, porém não foi possível dispor de tal período. Optou-se então por diminuir a barreira de proteção para que fosse possível avanço maior da corrosão para obtenção de resultados visíveis mais significativos.

3.3 Preparação dos Corpos de Prova

Foi feita limpeza com solvente com o intuito de remover óleos, graxas e outros contaminantes respeitando Norma Petrobrás N-5. Os CP's foram encaminhados à cabine de jateamento onde foram jateados com abrasivo sinter-blast à base de bauxita sinterizada, até atingirem padrão Sa 2 ½ que exige remoção completa de tintas antigas e pontos de corrosão alcançando metal quase branco, conforme descrito na Norma Petrobrás N-9. Após o jateamento as peças foram limpas com escova de pêlo para retirada de partículas de abrasivo que tivessem permanecido na peça e foi medida a rugosidade.

3.4 Revestimento dos Corpos de Prova com as tintas Alcatrão de Hulha e Tar Free







Os CP's foram pintados com pistola convencional ligada a um compressor de ar que utiliza filtro para retenção de água, óleo e impurezas e com todas as condições de segurança e meio ambiente conforme Norma Petrobrás N-13 que regulamenta todo o procedimento de pintura industrial.

Com o medidor de espessura de película Mitutoyo Digiderm 979-747 Foram feitas oito medições de espessura de película em cada CP e descartadas a maior e a

menor e depois tirada a média aritmética conforme estabelecido em Norma Petrobrás N-2135.

Após a medição de espessura, os 14 CP's foram numerados com marcador industrial, sendo que de 1 à 7 foram pintados com Alcatrão de Hulha e de 8 à 14 pintados com Tar Free. Foram riscados os CP's 2, 3, 4, 9, 10, 11 em forma de X com um riscador industrial deixando o substrato aparente para que fosse possível acompanhar a evolução da corrosão nas amostras. Os CP's 1, 6, 8 e 12 foram enviados à TSA para ensaios laboratoriais e os demais (figura 10) foram expostos em ambiente Industrial-Marinho. Na tabela 7 é mostrado um esquema da divisão dos corpos de prova.

Tabela 7 – Divisão dos corpos de prova

Tinta	Vale		TSA
	Riscados	Não-Riscados	
Alcatrão de Hulha	 2 3 4	 5 7	 1 6
Tar Free	 9 10 11	 13 14	 8 12

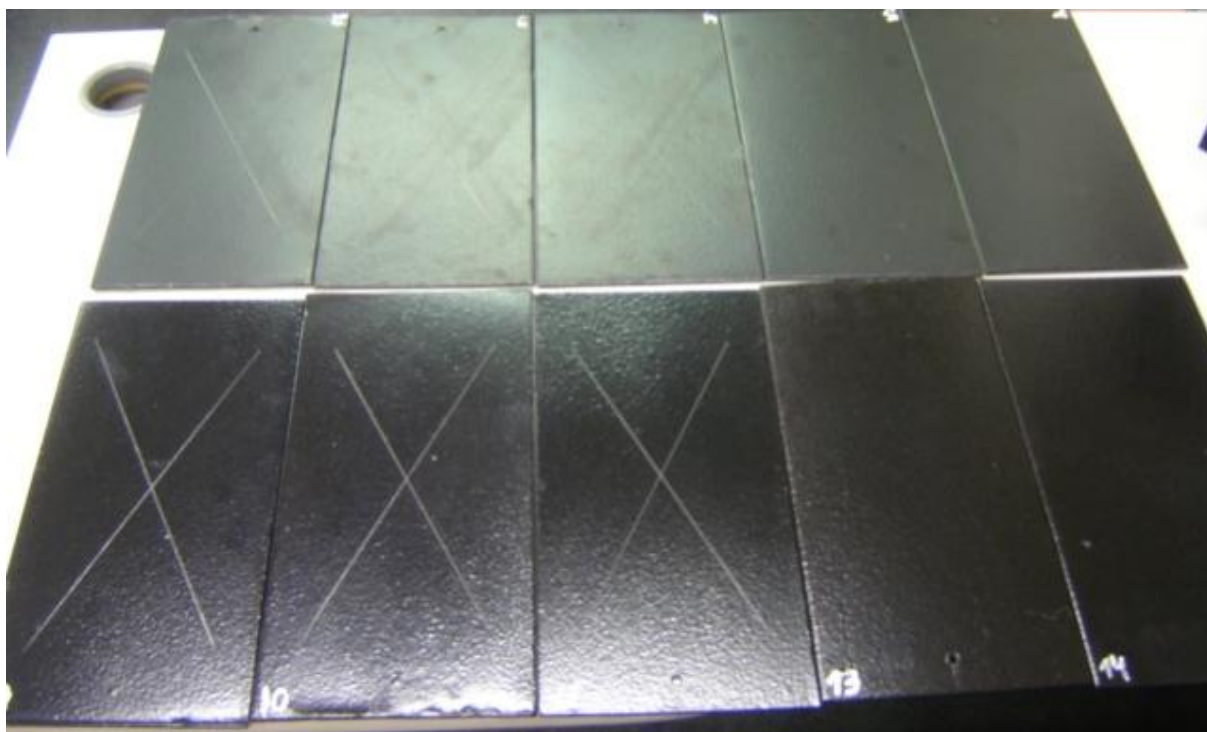


Figura 10 – CP's preparados para serem enviados a ambiente Industrial-Marinho

3.5 Exposição

O local escolhido para exposição foi a galeria subterrânea do transportador 3T2TC que se encontra dentro do complexo Tubarão da companhia Vale em Vitória – ES, coordenadas 20°16'25.52"S, 40°15'1.18"O, distante 176,85 m do mar (figura 11). A umidade relativa do ar local, varia entre 65 e 76% e a temperatura entre 24°C e 33°C.

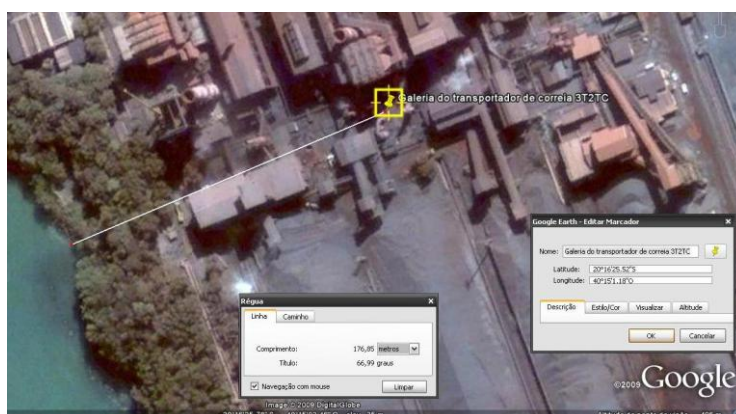


Figura 11 - Vista aérea das usinas III e IV do complexo industrial da companhia Vale onde encontra-se os CP's

O ambiente é classificado como Industrial-Marinho e com o agravante de dentro da galeria estar constantemente saturado de vapor devido a água pulverizada para resfriamento da pelota quente (figura 12). Com isso, a umidade no ambiente geralmente fica em torno de 85% a 95%. O pó de minério suspenso no ar adere-se a superfície do CP, mantendo-a sempre úmida e acelerando ainda mais o processo corrosivo.



Figura 12 - Vista interna da galeria subterrânea do transportador de correia 3T2TC onde foram expostos os CP's

Os CP's foram mantidos em local suspenso, presos por uma abraçadeira de plástico de forma a não haver nenhum contato com metal ou qualquer material que pudesse acelerar seu processo corrosivo (figura 13).

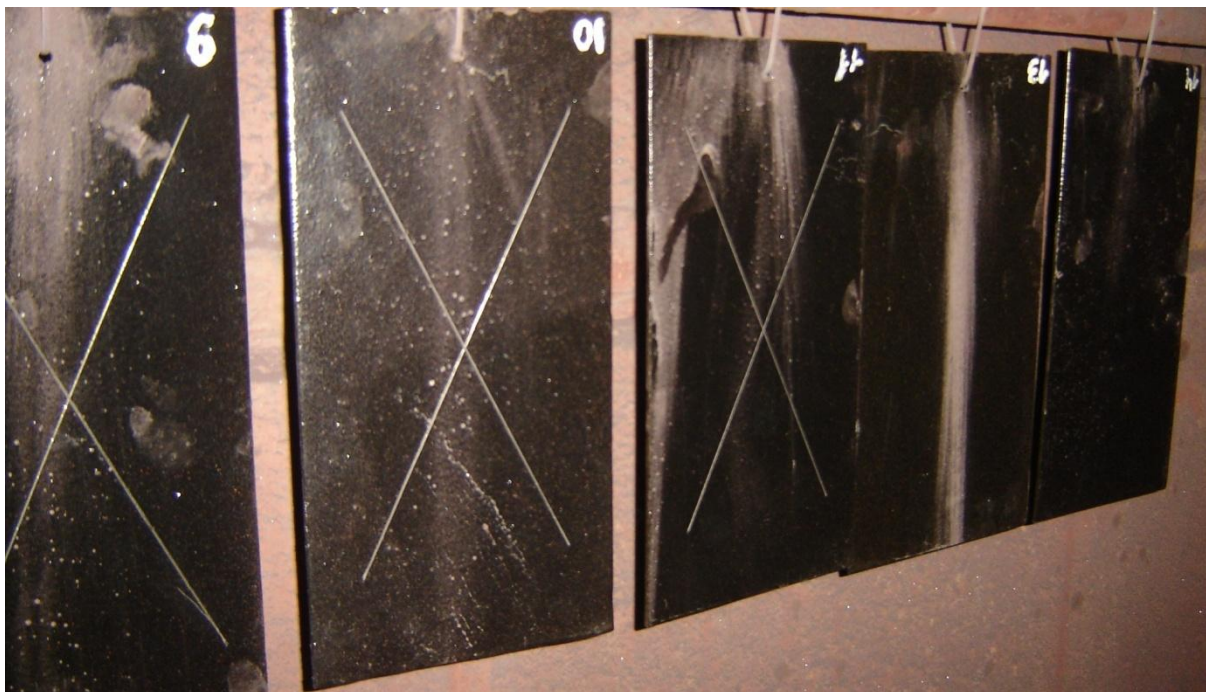


Figura 13 - Corpos de prova em exposição

3.6 Ensaios laboratoriais

3.6.1 Holiday Detector

Antes dos ensaios realizados para medição de aderência dos revestimentos é feita a verificação de descontinuidade por meio do Holiday Detector (ASTM G62-87 – Standard Test Methods for Holiday Detection in Pipeline Coating, 1998), teste preliminar que tem como princípio avaliar a capacidade de uma corrente elétrica atravessar uma película de tinta. Ao detectar uma descontinuidade na película, emite um sinal sonoro através do aparelho. Somente são realizados os demais testes se as superfícies forem consideradas aptas no ensaio Holiday Detector.

3.6.2 Descolamento Catódico

Foi realizado o ensaio de descolamento catódico, que é uma forma acelerada de se comparar aderência de revestimentos. Este método visa testar revestimentos submersos na solução de teste à temperatura ambiente.

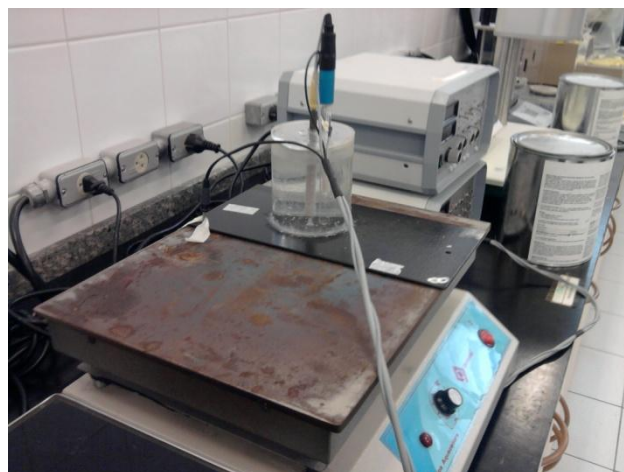


Figura 14 - Ensaio de descolamento catódico

O ensaio (figura 14) foi executado no Laboratório de Revestimento da TSA, com a imersão de superfícies pintadas de corpos de prova em solução de NaCl a 1% e temperatura ambiente, seguindo recomendações listadas em Norma ASTM G8 (2003) existente. Foi aplicado um potencial catódico de 1,5V, em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl 1M (eletrodo de trabalho/contra-eletrodo de titânio platinizado). Para este ensaio foi utilizada uma célula específica de acrílico, cujo fundo é a própria superfície pintada. Como eletrodo de trabalho empregou-se titânio platinizado, com área de 6,47 cm² – 8mm de diâmetro por 80,82 mm de comprimento. Foram utilizadas amostras de superfície pintada, com área exposta prevista de 63,6 cm² (baseada no diâmetro externo da célula). O ensaio de descolamento catódico foi feito em uma amostra de cada tipo de tinta (Alcatrão de Hulha e Tar Free). Além da célula e eletrodos foi empregado um potenciostato marca Coesfeld, modelo MCP94, para a aplicação do potencial.

Após 30 dias, foram retiradas as células de acrílico e analisado visualmente o grau de empolamento das amostras. Após essa análise, foi realizado o teste de arrancamento onde é efetuada uma força manual com a ponta de um estilete.

A avaliação do empolamento foi realizado por meio de consulta à norma ASTM D714-81 – Evaluating Degree of Blistering of Paints. Nesta norma existem padrões fotográficos para comparação, alguns destes padrões são mostrados na figura 15. A classificação é dividida em tamanho das bolhas e frequência (quantidade) das mesmas.

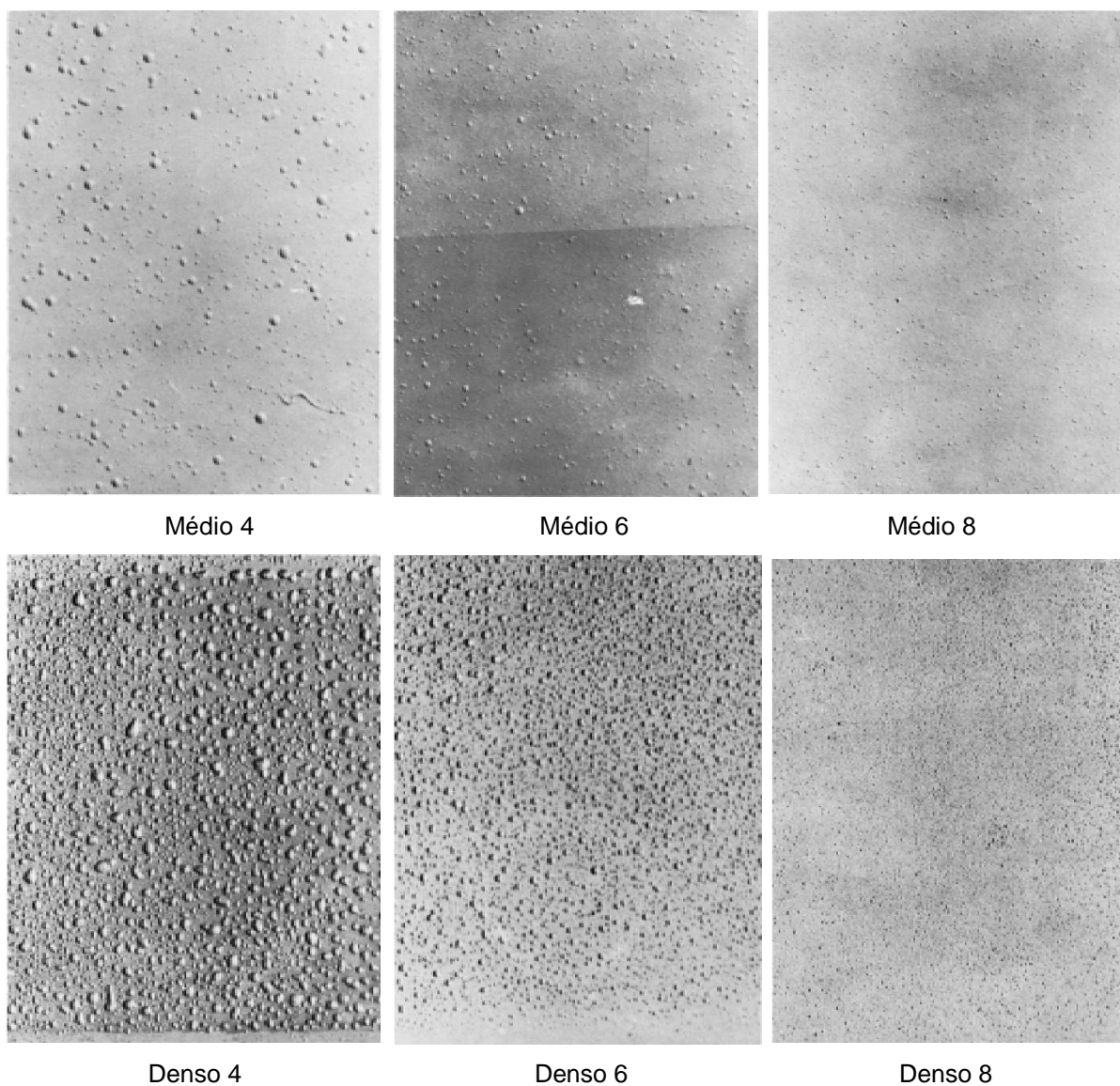


Figura 15 – Graus de empolamento variando de 4 à 8 nas frequências Médio e Denso
Fonte: Norma ASTM D714 (1981)

Tamanho de bolhas decrescentes: 2, 4, 6 e 8.

Distribuição das bolhas na superfícies: Few (Pouca), Medium (Médio), Medium-Dense (Médio-Denso) e Dense (Denso).

3.6.3 Pull-Off

A medição de aderência dos revestimentos por pintura pelo método de tração (Pull-Off), segundo as normas ASTM D4541 ou ISO 4624, tem sido muito utilizada no campo da proteção anticorrosiva. Trata-se de um método que, além de medir a tensão de ruptura, permite identificar a natureza da falha de aderência.

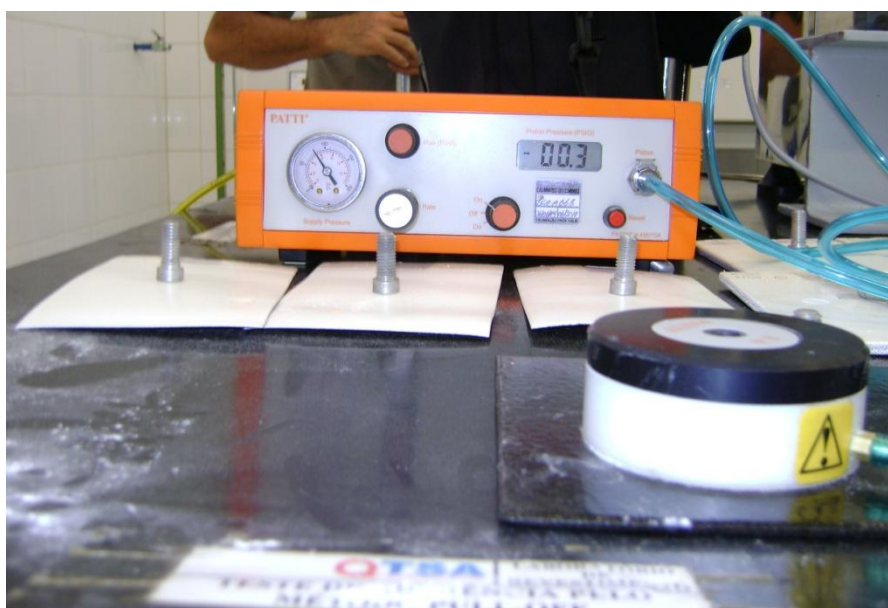


Figura 16 – Equipamento Elcometer 110

O objetivo na realização deste ensaio é comparar a capacidade de aderência das tintas Alcatrão de Hulha e Tar Free.

O ensaio (figura 16) foi executado no Laboratório de Revestimento da TSA, onde foram colados parafusos à superfície dos corpos de prova, com adesivo estrutural (cola) Epóxi Araldite. Após a espera pelo tempo de cura do adesivo, o teste era então realizado.

Na norma ASTM D4541-2002 são citados 5 diferentes tipos de teste de adesão. O utilizado neste trabalho é o teste contido no anexo IV da referida norma. Foi utilizado

um aparelho da marca Elcometer 110, modelo Patti. Neste tipo de teste são utilizados cilindros de diferentes diâmetros, que são submetidos a uma pressão exercida por uma fonte de ar comprimido. Então, de acordo com o diâmetro dos cilindros há uma variação na força aplicada aos parafusos.

Foram submetidos ao ensaio corpos de prova pintados com ambas as tintas, e inclusive corpos de prova pintados que haviam sido expostos por 63 dias em ambiente Industrial-Marinho.

No ensaio Pull-Off são consideradas as possibilidades de ocorrência das seguintes falhas:

- Substrato – Quando a falha ocorre entre a película de tinta e o substrato;
- Coesão – Quando ocorre uma falha interna em determinada camada de tinta;
- Aderência – Quando a falha ocorre entre camadas adjacentes de tinta.

Segundo a Norma ASTM D4541-2002, deve-se desconsiderar qualquer teste onde a falha na cola represente mais de 50% da área da ruptura.

Na figura 17 são mostradas as possibilidades de diferentes camadas existentes nesse tipo de teste.

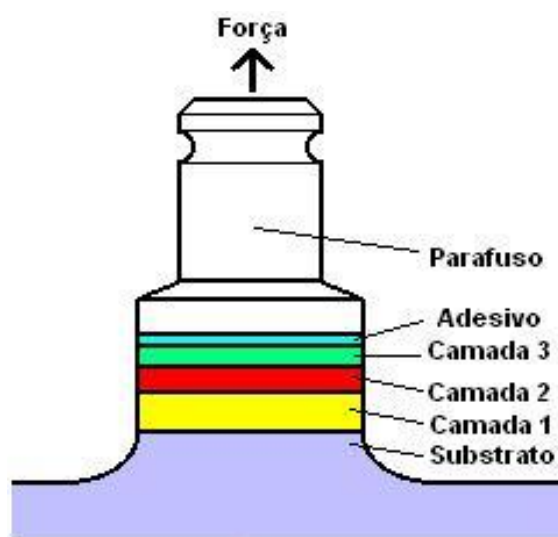


Figura 17 – Ensaio de aderência Pull-Off

4 RESULTADOS

4.1 Rugosidade do Substrato

Após medições em cada corpo de prova com o Rugosímetro Portátil Tr200 Digimess foi encontrada uma rugosidade superficial média de 51µm.

4.2 Medições da Espessura de Película de Tinta

Com o medidor de espessura de película Mitutoyo Digiderm 979-747 Foram feitas oito medições de espessura de película em cada CP e descartadas a maior e a menor e depois tirada a média aritmética conforme estabelecido em Norma Petrobrás N-2135, obtendo os valores contidos na tabela 8 mostrada a seguir:

Tabela 8 – Medições de espessura

Revestimento	Alcatrão de Hulha							Tar Free						
Corpo de Prova	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1 ^a	446	445	447	97	435	470	417	428	495	456	435	204	447	475
2 ^a	119	122	149	135	135	175	122	134	185	162	142	215	173	186
3 ^a	121	137	152	142	140	178	125	140	162	192	159	223	175	189
4 ^a	123	138	162	161	146	186	141	145	157	193	161	231	200	197
5 ^a	125	160	167	168	149	191	144	153	151	197	178	234	201	197
6 ^a	135	161	195	169	158	194	166	157	214	201	182	237	211	199
7 ^a	145	180	203	178	169	210	175	167	203	203	189	254	219	201
8 ^a	454	485	242	200	472	242	484	475	452	245	497	270	236	206
MÉDIA	128	150	171	159	150	189	146	149	179	191	169	232	197	195

Destas médias, foi feita a média aritmética das médias de cada CP para se obter a média de espessura de cada tinta, conforme mostrado na tabela 9:

Tabela 9 – Espessuras médias

Revestimento	Espessura (micrometro)		
	Mínima	Média	Máxima
Alcatrão de Hulha	128	156	189
Tar Free	149	187	232

4.3 Avanço da Corrosão

No dia 19 de setembro foram instalados e fotografados os CP's. Na primeira inspeção posterior, no dia 1 de outubro foi constatado o sumiço das amostras 3 e 4, restando apenas uma amostra riscada revestida com a tinta alcatrão de hulha. Foi feito acompanhamento quinzenal até a retirada de 2 CP's no dia 22 de outubro e fim do comparativo com avaliação da evolução da corrosão no dia 19 de novembro. Na figura 18 é mostrada uma sequência de fotos das amostras em exposição.



Figura 18 – CP 2 em exposição, datas na sequência 17/09, 01/10, 14/10, 05/11

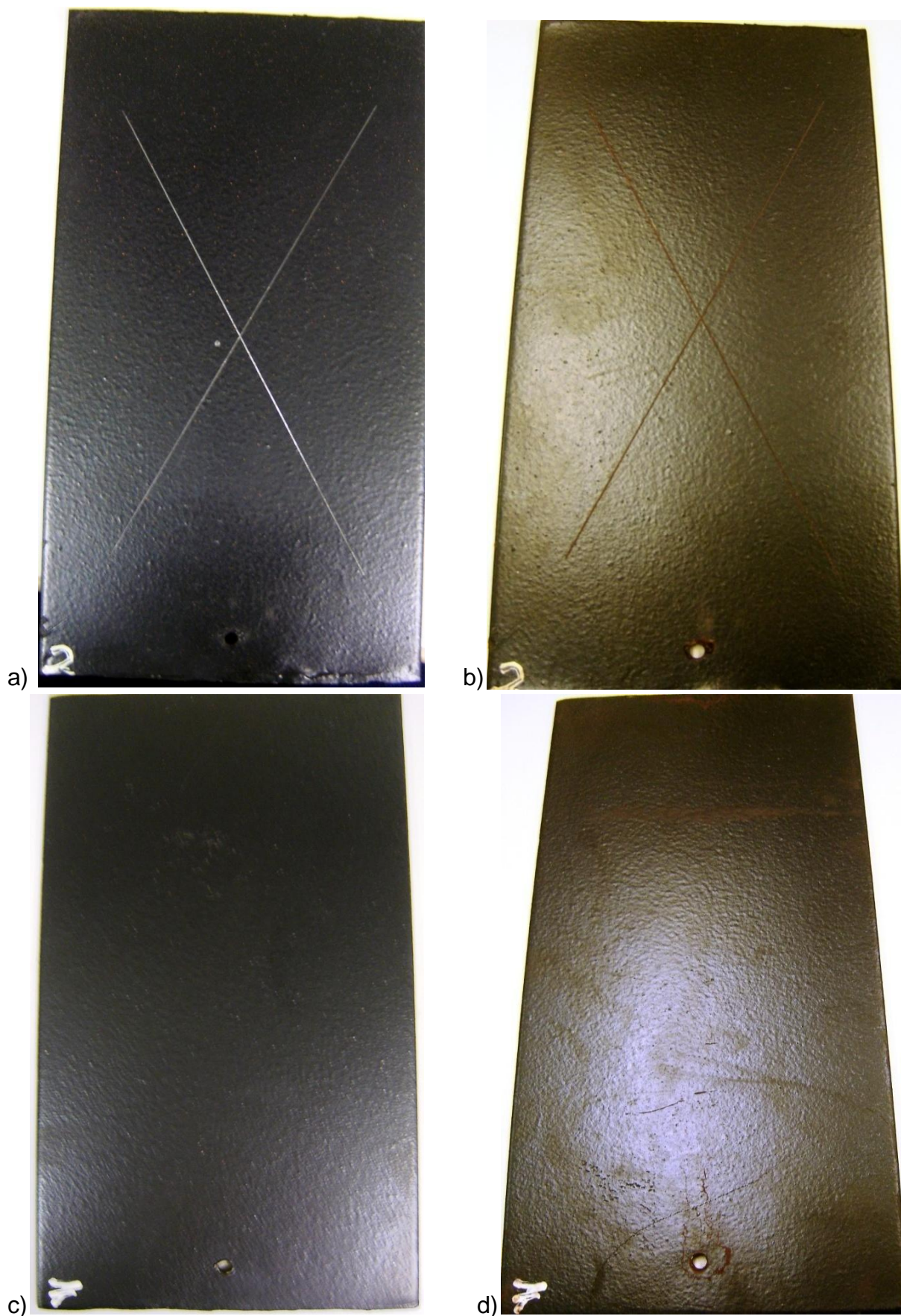


Figura 19 – a) CP n°2 antes; b) CP n°2 depois; c) CP n°7 antes; d) CP n°7 depois.



Figura 20 – e) CP nº9 antes; f) CP nº9 depois; g) CP nº14 antes; h) CP nº14 depois.

Após os 63 dias de exposição restavam os CP's 2, 7, 9, 10 e 14 sendo que o 2 e o 7 pintados com Alcatrão de Hulha e os demais, pintados com Tar Free. Os CP's não riscados não apresentaram empolamento ou avanço de corrosão. Nos CP's riscados houve formação de corrosão sobre o risco porém em nenhum deles houve empolamento ou avanço da corrosão sobre a área pintada. Nas figuras 19 e 20 são mostradas fotos que ratificam os resultados.

4.4 Descolamento Catódico

Num primeiro momento, após a retirada da célula de acrílico, foi feita a avaliação do empolamento, onde os corpos de prova foram classificados visualmente de acordo com a norma ASTM D 714, como Grau 4 Médio-Denso para o Tar-Free e Grau 6 Médio-Denso para o Alcatrão de Hulha. Na figura 21 é mostrado o aspecto dos corpos de prova após o ensaio de descolamento catódico.

Segundo a Norma Petrobrás N-13 deve-se examinar se cada demão de tinta (durante a aplicação e após a exposição) está isenta de falhas e/ou defeitos, dentre eles o empolamento. A Norma da Petrobrás N-13 cita, usando como base a Norma ASTM D714, que para tintas Esmalte Epóxi é aceitável empolamento até o tamanho 8 com pequena densidade. No entanto, entende-se que o teste de Descolamento Catódico é altamente agressivo, sendo incoerente reprovar os resultados obtidos segundo uma norma que avalia pinturas em campo.



Figura 21 – Aspecto visual do empolamento das amostras após ensaio de Descolamento Catódico. i) Tar-Free; j) Alcatrão de Hulha

Após análise do empolamento, foram feitos cortes radiais com estilete, formando ângulos de 45° entre si. A partir do centro do furo é feita uma força com a ponta do estilete entre a película descolada e o substrato de forma a tentar arrancá-la, conforme figura 22.



Figura 22 – Cortes para ensaio de arrancamento (à esq.) e o próprio ensaio de arrancamento

Como resultado ambos tiveram área descolada, porém o CP pintado com Tar Free demonstrou menor aderência da tinta ao substrato e maior permeabilidade, resultando em maior área de película retirada conforme mostrado na figura 23.

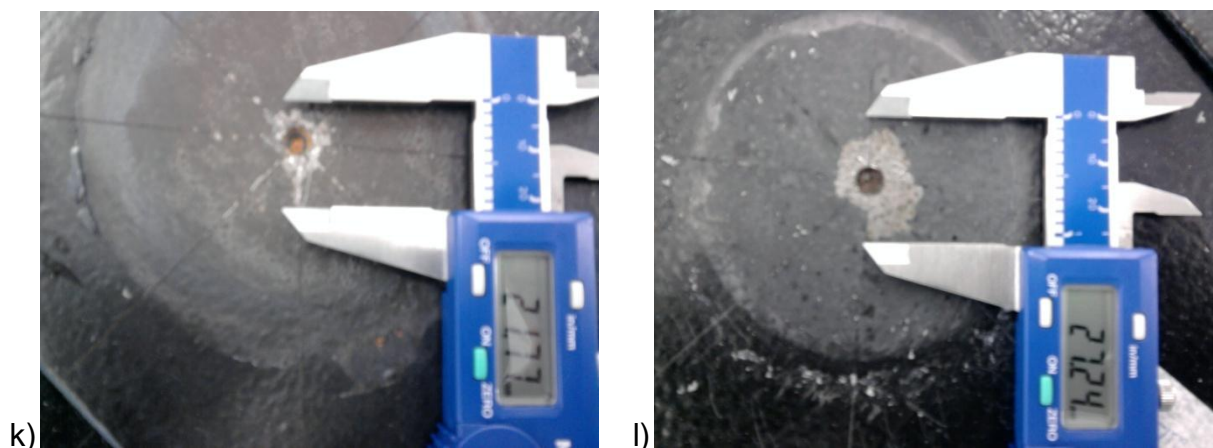


Figura 23 - Resultado dos testes no CP nº1 em alcatrão de hulha (k) e no CP nº8 em Tar-Free (l), quanto ao teste de arrancamento

Segundo Caser (apud SANGAJ, 2008, p.111) “vários atributos são responsáveis pelo grau de permeação de água e íons por uma película, sendo complexa a

avaliação da influência individual de cada um. Como generalização, pode-se dizer que a capacidade de barreira de uma película é dependente de:

- Certo grau de polaridade da cadeia do polímero;
- Elevada rigidez da cadeia;
- Inércia química à espécie permeante;
- Certa coesão da cadeia;
- Temperatura de transição vítrea elevada (maior que a temperatura de serviço);
- Elevada densidade de empacotamento devido ao grau de ordem, cristalinidade e orientação da cadeia”.

4.5 Pull-Off

Na tabela 10 são mostrados os valores obtidos nos testes realizados.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de aderência pelo método de tração

Tinta	Data*	CP**	P***	Exposto (S/N)	Psi	N/mm ²	Cilindro	Área (mm ²)	Força (KN)	Falha
Alcatrão	20/10	01	01	N	1693,5	11,7	F8	7543,0	88,1	-
Alcatrão	20/10	01	02	N	1723,4	11,9	F8	7543,0	89,6	-
Alcatrão	25/11	01	03	N	952,8	6,6	F4	4536,5	29,8	Cola
Alcatrão	25/11	01	04	N	1107,2	7,6	F4	4536,5	34,6	Cola
Alcatrão	25/11	05	01	S	1018,7	7,0	F4	4536,5	31,9	Cola
Alcatrão	25/11	05	02	S	1196,3	8,2	F4	4536,5	37,4	Cola
Alcatrão	18/09	06	01	N	1536,3	10,6	F8	7543,0	79,9	Coesão
Alcatrão	18/09	06	02	N	1422,0	9,8	F4	4536,5	44,5	Coesão
Alcatrão	25/11	06	03	N	1308,7	9,0	F4	4536,5	40,9	Cola
Alcatrão	25/11	06	04	N	1129,4	7,8	F4	4536,5	35,3	Cola
Tar Free	20/10	08	01	N	606,5	4,2	F8	7543,0	31,5	-
Tar Free	25/11	08	02	N	650,6	4,5	F4	4536,5	20,3	Cola
Tar Free	18/09	12	01	N	2315,9	16,0	F8	7543,0	120,4	Cola
Tar Free	18/09	12	02	N	1976,1	13,6	F8	7543,0	102,8	Cola
Tar Free	25/11	12	03	N	608,1	4,2	F4	4536,5	19,0	Cola
Tar Free	25/11	12	04	N	887,3	6,1	F4	4536,5	27,8	Cola
Tar Free	25/11	13	01	S	865,5	6,0	F4	4536,5	27,1	Cola
Tar Free	25/11	13	02	S	1376,6	9,5	F4	4536,5	43,1	Cola

* dia/mês

** CP = Corpo de Prova

*** P = Parafuso

Como mostrado na tabela 10, os testes foram realizados em dias diferentes, tanto devido à disponibilidade do laboratório e funcionários da empresa TSA, quanto à disponibilidade de corpos de prova.

Analizando os resultados obtidos, e seguindo as recomendações da Norma ASTM-4541-2002, nota-se a necessidade da desconsideração de todos os resultados, exceto os obtidos pelo corpo de prova 06 nos parafusos 1 e 2. Isso se deve ao fato da ruptura ocorrida na grande maioria das tentativas ter acontecido no adesivo em uma área superior a 50%.

Algumas das possibilidades mais prováveis para a ocorrência da ruptura no adesivo estrutural em mais de 50% da área, comprometendo dessa forma os resultados, são segundo a Norma ASTM D4541-2002:

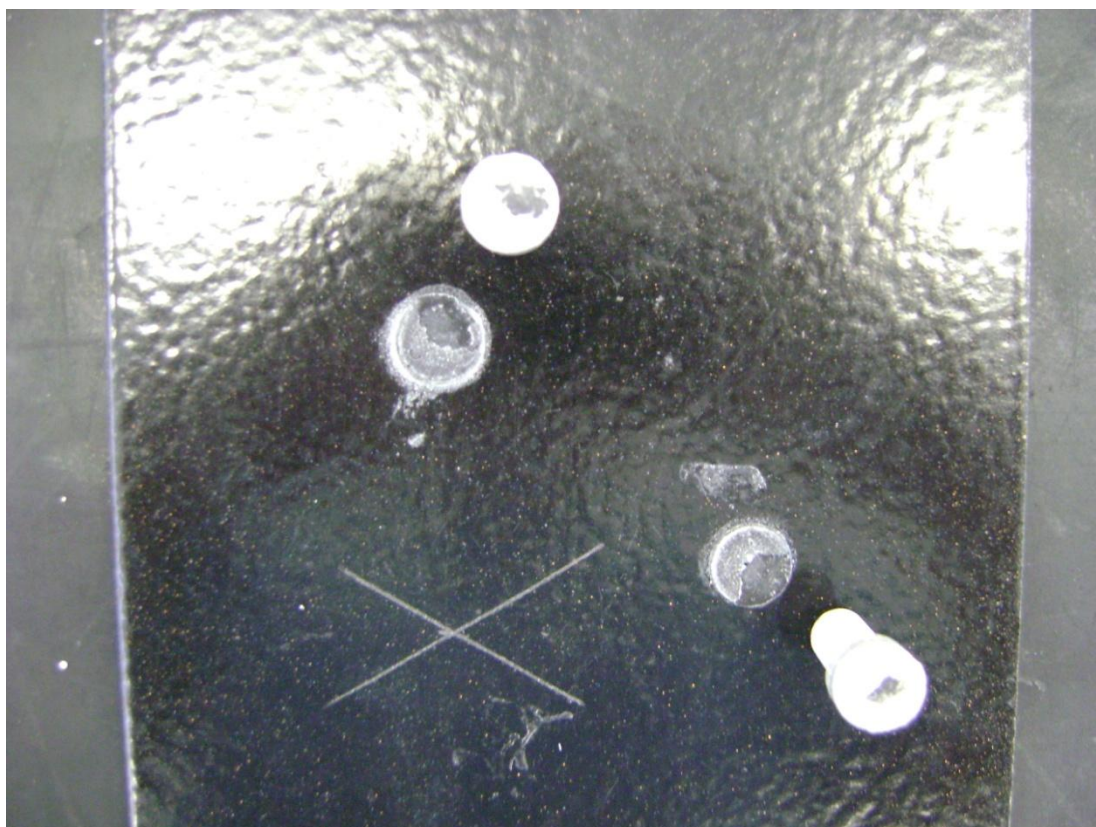
- Tratamento inadequado da superfície dos parafusos na fase de preparação do ensaio;
- Tempo insuficiente de cura do adesivo estrutural utilizado;
- Presença de sujidades na superfície;
- Rugosidade superficial da película de tinta inadequada para a realização dos testes;
- Falhas no adesivo causadas por inclusões e/ou vazios;
- Deslocar ou girar o parafuso de teste antes do tempo de cura;
- Marcas ou riscos na superfície colada podem levar a fraturas prematuras.

Os primeiros ensaios de aderência realizados, no dia 18 de setembro de 2009, e sua visualização final é mostrada na figura 24. Pela análise visual percebe-se que o corpo de prova nº 6 revestido com Alcatrão de Hulha teve uma ruptura do tipo coesiva e que o corpo de prova nº 12 revestido com a tinta Tar Free teve uma ruptura na cola (atingindo menos de 50% da película de tinta). No entanto, nota-se pelos valores mostrados na tabela 9, que a tinta Tar Free obteve melhores resultados que a tinta Alcatrão de Hulha. É necessário compreender que nesse caso, apesar da ruptura ter ocorrido no adesivo, a película de tinta Tar Free suportou forças superiores às suportadas pelo alcatrão de Hulha.

A segunda sessão de ensaios, realizada no dia 20 de outubro de 2009, foi realizada e assistida apenas pelos funcionários da TSA. E seus resultados enviados aos

autores do projeto, não havendo, no entanto, registro visual que pudesse revelar o tipo de falha ocorrida. Inutilizando dessa forma qualquer avaliação.

No dia 25 de novembro de 2009 foi realizada a terceira sessão de ensaios. Como mostrado na figura 25, percebe-se a ocorrência de ruptura no adesivo estrutural em todos eles. Sendo, por norma, todos desconsiderados, porém, levando-se em consideração que a tinta não havia se rompido na carga em que o adesivo falhou, assume-se que a tinta suporta carga superior à constatada.



m)



n)

Figura 24 – Corpo de prova nº 12 revestido com tinta Tar Free (m) e corpo de prova nº 06 revestido com Alcatrão de Hulha (n) após ensaio Pull-Off

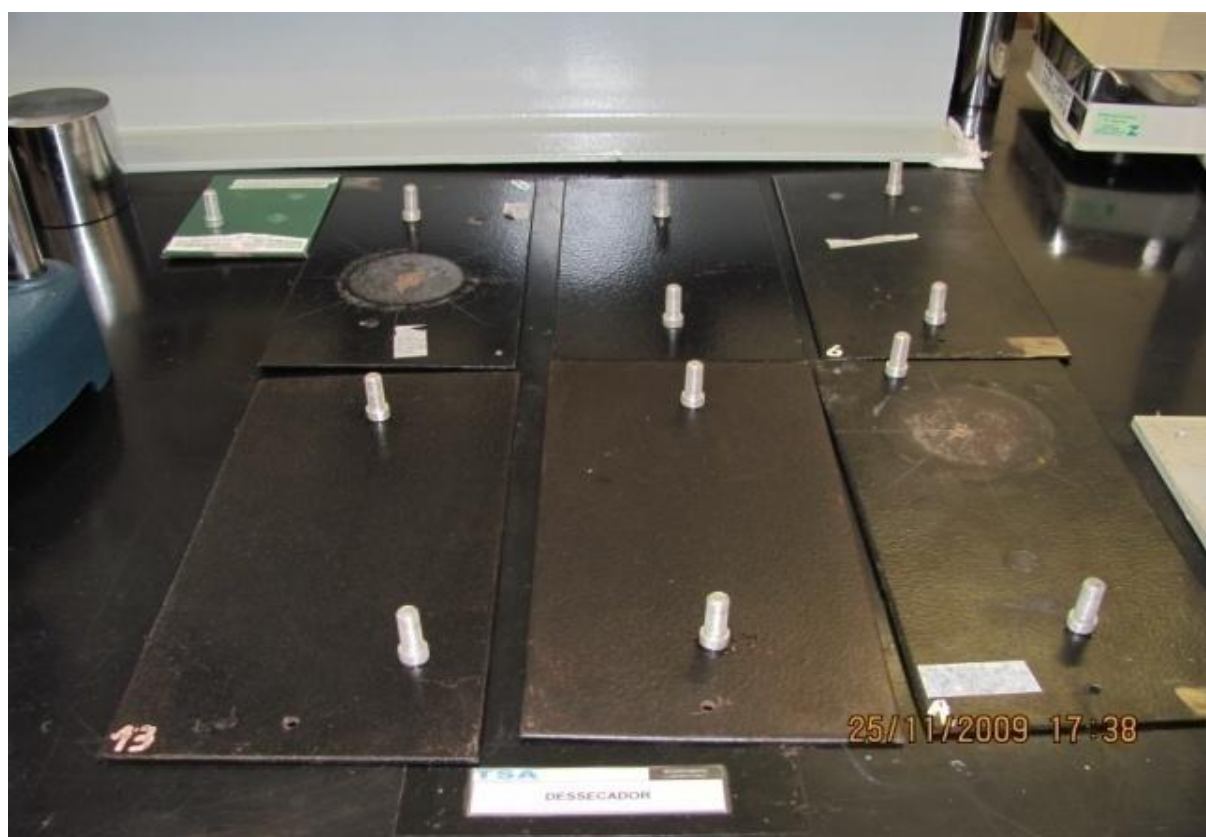


Figura 25 – Realização dos testes de aderência Pull-Off. Parafusos colados à placa (acima) e parafusos após serem arrancados.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram realizados neste comparativo, ensaios laboratoriais e exposição em ambiente Industrial-Marinho. Dos corpos de prova expostos houve avanço de corrosão apenas nos CP's riscados que obtiveram início de corrosão na área exposta, sem avanço sobre a área pintada, porém, o resultado conseguido foi inconclusivo devido ao pouco tempo de exposição. Todavia em estudo semelhante realizado por Soldera, Liza e Gnecco (2008, p. 7) "Na região da incisão, a tinta N-1265, mostrou-se superior à Tinta TAR-FREE pelo fato de ter apresentado menor avanço de corrosão sob o revestimento".

Os ensaios laboratoriais, não apresentaram diferenças significativas, exceto no ensaio de descolamento catódico no qual houve um desempenho superior da tinta Alcatrão de Hulha.

Quanto ao custo, a fabricante de tintas Sherwin Williams, da qual a empresa Vale adquire material para pintura, o produto Sumastic Tar Free apresenta valor 57,5% superior por metro quadrado em relação ao produto Sumastic 265 (Alcatrão de Hulha). Esta diferença é compreensível pois o Alcatrão é uma tinta com anos de mercado enquanto o Tar-Free tem em seu preço o fator novidade e os custos atribuídos ao desenvolvimento de uma nova tecnologia.

O Tar-Free se mostra superior no quesito pelo qual ele foi criado, questões ambientais e de segurança das pessoas que trabalham diretamente com a tinta. Enquanto não for proibido o uso do Alcatrão, dificilmente haverá substituição voluntária de uma tinta por outra que tem custo superior e que ainda não apresenta a segurança de obter os resultados demonstrados pelo Alcatrão de Hulha ao longo dos anos em que vem sendo aplicado.

O ponto crucial desta discussão é que não se pode analisar os resultados como vitória do alcatrão, pois a garantia da integridade física de trabalhadores e questões ambientais devem prevalecer em relação a quaisquer fatores financeiros ou de pequena diferença técnica.

6 CONCLUSÃO

Devido aos resultados inconclusivos no pouco tempo de exposição e à experiência de utilização da tinta Alcatrão de Hulha, resultados significativos somente seriam obtidos com no mínimo 1 ano de exposição, visto que, a vida útil do esquema de pintura apresentado é estimada em 10 anos (referencia).

O número de corpos de prova utilizado não é suficiente para uma análise estatística de resultados. O que exigiria um número bem maior de amostras.

A realização de outros ensaios como névoa salina e outros ensaios disponíveis auxiliariam na obtenção de mais parâmetros para comparação entre as tintas.

7 SUGESTÕES

- Maior número de corpos de prova;
- Maior tempo de exposição;
- Realização de mais ensaios normatizados.

8 REFERÊNCIAS

- [1] NUNES, L.P.; LOBO, A. “Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva”. 2ª edição, Rio de Janeiro, Interciência, 1998.
- [2] FONTANA, M. G. “Corrosion Engineering”. 3ª edição, McGraw-Hill, EUA, 1987.
- [3] GENTIL, V. “Corrosão”. 3ª edição, Rio de Janeiro, LTC, 1996.
- [4] NORMA PETROBRÁS: N5-1998: “Limpeza de superfícies de aço por ação físico-química”.
- [5] NORMA PETROBRÁS: N6-1998: “Tratamento de superfície de aço com ferramentas manuais”.
- [6] NORMA PETROBRÁS: N7-1998: “Tratamento de superfície de aço com ferramentas mecânicas”.
- [7] NORMA PETROBRÁS: N9-1999: “Tratamento de superfície de aço com jato abrasivo e hidrojateamento”.
- [8] NORMA PETROBRÁS: N13-2001: “Aplicação de tinta”.
- [9] NORMA PETROBRÁS: N1265-1995: “Tinta de alcatrão de hulha – epóxi poliamida”.
- [10] NORMA PETROBRÁS: N2135-1997: “Determinação da espessura de películas secas de tinta”.
- [11] GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. “Tratamento de Superfície e Pintura”. Rio de Janeiro, CBCA, 2003.

[12] NORMA SUECA SIS-055900-1967: "Pictorial Surface Preparation Standards for painting Steel Surfaces".

[13] SOLDERA, C.; GNECCO, C.; BRUNELLI, L. S. C. "New Painting without the use of Coal Tar": Brasil. [s.d]. Disponível em: <<http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sessoes/5a/2/D.%20L.%20S.%20Brunelli%20-%20apresentacao.pdf>>. Acesso em: 29 novembro 2009.

[14] AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS: G62-1987: "Standard Test Methods for Holiday Detection in Pipeline Coatings".

[15] AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS: G8-1996: "Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings".

[16] AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS: D714-2002: "Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints".

[17] AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS: D4541-2002: "Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers".

[18] SOLDERA, C.; LIZA, P. A.; GNECCO, C. "Testes Comparativos entre Epóxi Tar Free x Coal-Tar Epóxi". Trabalho Apresentado durante o II Encontro Internacional de Corrosão (INTERCORR), Recife, maio, 2008.