

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Estudo de novas tecnologias para o desenvolvimento de um esmalte DTM aquoso de elevado desempenho*

### Dissertação de Mestrado

de

Maria João Peixoto Machado Santana

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A



Orientador na FEUP: Professor Adélio Mendes

Orientador na CIN: Eng.ª Inês Santos



Departamento de Engenharia Química

Março de 2018

*“Happiness lies in the joy of achievement and the thrill of creative effort.”*

Franklin D. Roosevelt

---

---

## Agradecimentos

A todos que contribuíram para a realização desta dissertação de mestrado expresso aqui o meu agradecimento.

Ao Centro de I&D do Grupo CIN, na pessoa do Engenheiro João Machado, pela oportunidade de desenvolver o projeto no âmbito da minha dissertação de mestrado e por todo o apoio e recursos disponibilizados.

Ao Professor Adélio Mendes pela orientação, acompanhamento científico, palavras sábias e de encorajamento e também pela disponibilidade que mostrou para o desenvolvimento desta dissertação.

À minha orientadora na CIN, a Eng.<sup>a</sup> Inês Santos, pelo excelente acompanhamento ao longo do trabalho, por todos os conhecimentos partilhados, pelo apoio e confiança durante todo o projeto, pela paciência e disponibilidade e por toda a ajuda oferecida, um sincero obrigado.

À Eng.<sup>a</sup> Fernanda Oliveira e à Eng.<sup>a</sup> Filomena Braga por todo o apoio, acompanhamento, orientação e partilha de conhecimentos.

A todas as pessoas que trabalham no Centro de I&D pela forma acolhedora que me receberam, pelo apoio e partilha de conhecimentos.

Ao grupo do laboratório de decorativos do Centro de I&D, nomeadamente à Cristiana, à Ana Catarina, à Sandra, ao Manuel, à Florisa, à Mariana, ao Eng.<sup>o</sup> Vasco, à Dr.<sup>a</sup> Iracema, à Eng.<sup>a</sup> Ana Luísa, ao Pedro, ao Sr. Amorim e ao Carlos por toda a ajuda, partilha de conhecimentos, apoio, disponibilidade e por tão bem me acolherem na equipa e no laboratório.

Aos meus colegas estagiários, nomeadamente à Mafalda, à Mathilde, ao José, ao André, ao João Pedro e à Inês pelo apoio, companheirismo, paciência e palavras de encorajamento.

Aos meus pais e irmão pelo esforço que sempre fizeram para que eu cumprisse os meus sonhos, por permitirem que eu frequentasse o curso de Engenharia Química, pela ajuda nos momentos mais difíceis e por sempre acreditarem em mim e nas minhas capacidades.

Aos meus amigos pelo incentivo, apoio e amizade.

Ao Tiago, pela enorme paciência, pelas palavras de coragem nos momentos mais difíceis e por sempre acreditar em mim.

---

## Resumo

A presente dissertação teve como principal objetivo a pesquisa e estudo de novas matérias-primas existentes no mercado para desenvolver e formular um esmalte de aplicação direta no metal, vulgarmente conhecido como DTM (*direct to metal*), de base aquosa e com elevado desempenho. Este tipo de esmalte é utilizado para revestimentos de superfícies metálicas e não requer o uso prévio de um primário. O elevado desempenho exige boa proteção anticorrosiva e boa aderência às superfícies de ferro. O surgimento da diretiva europeia que limita a emissão de compostos orgânicos voláteis, resultantes da utilização de solventes orgânicos em tintas e vernizes, conduz à investigação e desenvolvimento de produtos de base aquosa. Para além disso, também a reclassificação de aditivos utilizados nos esmaltes de base solvente como cancerígenos leva à procura de alternativas na formulação de esmaltes.

O projeto foi desenvolvido no centro de investigação e desenvolvimento da CIN-Corporação Industrial do Norte, S.A. No trabalho estudaram-se nove resinas distintas, designadas de A a I, na formulação de esmaltes DTM aquosos. Estudou-se também a influência de aditivos no desempenho dos esmaltes. Os aditivos estudados foram de promoção da aderência e de inibição da corrosão.

Realizou-se a comparação com produtos já comercializados equivalentes e com o esmalte padrão de base solvente. Para efeitos de caracterização relativamente às funcionalidades do esmalte pretendido, realizaram-se ensaios de aderência de quadrícula, câmara de condensação e nevoeiro salino. Com o objetivo de complementar a caracterização efetuaram-se os seguintes ensaios: dureza pendular Persoz, resistência à riscagem, resistência ao choque, índices de brancura e amarelecimento, brilho e secagens.

Concluiu-se que tanto os esmaltes aquosos preparados e estudados, como os esmaltes aquosos da concorrência não cumprem os requisitos exigidos da norma espanhola para esmaltes decorativos de proteção anticorrosiva de elevado desempenho (norma UNE 48316:2014) no ensaio de nevoeiro salino. Verificou-se também que nenhum esmalte aquoso atinge o desempenho fornecido pelo padrão de base solvente.

Dentro dos sistemas aquosos produzidos e estudados a resina que apresentou melhor comportamento na globalidade dos ensaios foi a G. Demonstrou não só bons comportamentos em termos de aderência e proteção anticorrosiva como também se verificaram níveis elevados de brilho, flexibilidade e dureza. Os esmaltes desenvolvidos com as resinas A, C, E e H mostraram resultados satisfatórios na avaliação do grau de corrosão, no entanto no esmalte A e H verificou-se falhas na aderência aos substratos. O grau de empolamento em nevoeiro salino foi insatisfatório para todos os esmaltes estudados.

**Palavras Chave:** Esmaltes DTM, Tintas Aquosas, Proteção Anticorrosiva, Aderência

---

## Abstract

This dissertation had as its main purpose the research and study of new raw materials available on the market to develop and formulate a new coating for direct application on metal, commonly known as DTM (direct to metal), water-based and with high performance. This type of enamel is used for coating of metal surfaces and does not need the application of primary. High performance requires good corrosion protection and good adhesion to iron surfaces. The appearance of a European legislative directive that limits the emissions of volatile organic compounds, due to the use of organic solvents in paints and varnishes, leads to the research and development of water-based products. In addition, also the reclassification of additives, used in solvent based coatings, leads to the search for alternatives in the formulation of this coatings.

The project was developed at the centre for research and development of CIN-Corporação Industrial do Norte, S.A. At this work nine binders were studied, designated from A to I, on formulating water-based DTM coatings. Besides that, also the influence of certain additives on performance were studied. The additives were adhesion promoters and corrosion inhibitors.

The DTM coatings produced were compared to equivalent products available on the market and with a DTM solvent-based enamel. For the purposes of characterization, regarding the functionality of the coating, cross-cut method for adhesion were conducted, as well as salt spray and continuous condensation tests. With the objective of complementing the characterization the following tests were performed: Persoz pendulum hardness, scratching resistance, impact resistance, whiteness and yellowing rates, gloss and drying times.

In summary, it was concluded that both water-based enamels produce as well as competitor's equivalent products do not fulfil the requirements of the Spanish standard for decorative coatings for corrosion protection with high performance (UNE 48316:2014). None of the water-based coatings reaches the performance of the solvent-based enamel.

In the water-based enamels produced, the binder which reveal the best overall behaviour was the G. It demonstrated not only good adhesion and corrosion protection but also exhibit high levels of gloss, flexibility and hardness. The enamels developed with A, C, E, and H binders showed satisfactory results in the evaluation of the corrosion protection, however the A and H enamels presented adhesion flaws. The degree of blistering in salt spray test was unsatisfactory for all de studied coatings.

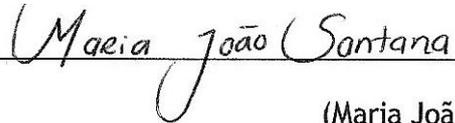
**Keywords:** DTM Coatings, Waterborne coatings, Corrosion Protection, Adhesion

---

## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 14 de março de 2018

  
\_\_\_\_\_  
(Maria João Santana)

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2	Apresentação da Empresa .....	2
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese .....	3
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>4</b>
2.1	Constituição dos esmaltes.....	4
2.1.1	Ligante .....	5
2.1.2	Pigmentos e Cargas .....	7
2.1.3	Solventes .....	9
2.1.4	Aditivos .....	9
2.2	Corrosão .....	10
2.2.1	Corrosão de materiais ferrosos .....	10
2.2.2	Mecanismos de proteção anticorrosiva.....	12
2.2.3	Aderência.....	15
2.3	Caracterização de revestimentos por pintura.....	19
2.3.1	Desempenho e degradação de esmaltes .....	19
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>21</b>
3.1	Formulação de esmaltes.....	21
3.2	Preparação de superfícies e aplicação.....	23
3.3	Aderência de Quadrícula .....	24
3.4	Câmara de condensação .....	24
3.5	Nevoeiro Salino.....	25
3.6	Caracterização complementar .....	26
3.6.1	Dureza Pendular Persoz .....	26
3.6.2	Resistência à riscagem .....	26
3.6.3	Resistência ao choque.....	27

3.6.4	Índices de Brancura e Amarelecimento .....	27
3.6.5	Brilho .....	27
3.6.6	Secagens .....	27
<b>3.7</b>	<b>Ensaio - Promotores de Aderência.....</b>	<b>28</b>
<b>3.8</b>	<b>Ensaio - Inibidores de corrosão.....</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>29</b>
4.1	Aderência de quadrícula.....	29
4.2	Ensaio- Inibidores de corrosão .....	31
4.3	Câmara de Condensação.....	32
4.4	Nevoeiro Salino.....	34
4.5	Caracterização Complementar .....	39
4.5.1	Dureza Pendular Persoz .....	39
4.5.2	Resistência à Riscagem .....	40
4.5.3	Resistência ao Choque .....	40
4.5.4	Índices de Brancura e Amarelecimento .....	42
4.5.5	Brilho .....	43
4.5.6	Secagens .....	44
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>	<b>47</b>
6.1	Objetivos Realizados .....	47
6.2	Limitações na Execução do Trabalho .....	47
6.3	Apreciação Final .....	47
<b>7</b>	<b>Referências .....</b>	<b>49</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>Características das Resinas.....</b>	<b>51</b>
<b>Anexo 2</b>	<b>Caraterização e otimização .....</b>	<b>52</b>
<b>Anexo 3</b>	<b>Avaliação do grau de empolamento .....</b>	<b>54</b>
<b>Anexo 4</b>	<b>Viscosidade e pH .....</b>	<b>55</b>
<b>Anexo 5</b>	<b>Resultados Câmara de Condensação.....</b>	<b>56</b>
<b>Anexo 6</b>	<b>Resultados Nevoeiro Salino .....</b>	<b>62</b>

.....	63
Anexo 7 Opacidade seca .....	70
Anexo 8 Gráficos índices de brancura e amarelecimento. ....	71

## Notação e Glossário

$T_g$	Temperatura de transição vítrea	°C
CPVC	Concentração crítica de pigmento em volume	%
$E^\circ$	Potencial de oxidação ou de redução	V

### Letras gregas

$\gamma_{SL}$	Tensão interfacial sólido/líquido	
$\gamma_L$	Tensão superficial do líquido	
$\gamma_S$	Energia livre de superfície	
$\theta$	Ângulo de contacto	°
$\alpha$	Aditivo promotor de aderência $\alpha$	
$\beta$	Aditivo promotor de aderência $\beta$	

### Índices

*	Esmalte produzido pelo fornecedor
---	-----------------------------------

### Lista de Siglas

COV	Composto Orgânico Volátil
DTM	Direct to metal
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals
CIN	Corporação Industrial do Norte, S.A.
PVC	Pigment Volume Concentration
FTIR	Fourier Transform Infrared

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Os revestimentos decorativos, como tintas, vernizes e esmaltes comportam não só a componente estética, inerente a este tipo de produtos, como também acumulam a função de proteger as demais superfícies em que são aplicados. No presente trabalho é dada ênfase aos esmaltes decorativos, em especial à classe de aplicação direta ao metal, ou vulgarmente denominado por DTM (*direct to metal*).

Um esmalte DTM é um produto usado para revestimentos de superfícies metálicas, nomeadamente de aço e ferro, e tem como principal característica a aplicação direta na superfície sem ser necessário a aplicação de um primário. As principais especificidades deste esmalte são uma boa resistência à corrosão e uma boa aderência, condição importante dado que o esmalte pressupõe uma aplicação direta no metal. É considerado um esmalte monocomponente de elevado desempenho.

Atualmente a generalidade dos esmaltes DTM disponíveis no mercado nacional possuem solventes orgânicos. Com o surgimento da diretiva Europeia de 21 de abril de 2004, que limita a emissão de COV's (Compostos Orgânicos Voláteis) resultante do uso de solventes orgânicos em tintas e vernizes, surgem novas alternativas aos produtos existentes. A necessidade de redução do conteúdo de solventes leva ao aparecimento de novas tecnologias, uma das quais, a utilização de produtos de base aquosa cujo impacto na saúde humana e no ambiente é menor. [1] [2]

Os sistemas de base aquosa apresentam uma grande motivação para serem estudados visto que eliminam aditivos utilizados nos esmaltes de base solvente, que no âmbito do REACH (*Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals*), irão ser reclassificados como produtos cancerígenos. Em termos ambientais também apresentam a vantagem de ter uma emissão inferior de COV's. Atualmente e, de acordo com a diretiva supramencionada, o teor em COV's para revestimentos de alto desempenho monocomponente em sistema aquoso está fixado para o valor de  $140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Para sistemas que usam solventes orgânicos o limite está nos  $500 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , sendo este último o teor em COV's do esmalte de base solvente para aplicação direta em ferro produzido pela CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A. [2]

O principal objetivo deste projeto é estudar novas resinas e aditivos existentes no mercado para o desenvolvimento de um esmalte DTM de base aquosa com elevado desempenho. Este desempenho pressupõe que o esmalte apresente uma boa proteção anticorrosiva e uma boa aderência a superfícies metálicas, principalmente de ferro. O objetivo do trabalho é então

avaliar e caracterizar este desempenho. A produção deste novo produto apresenta melhorias a nível ambiental e de saúde humana face ao atualmente comercializado.

No mercado internacional já são produzidos esmaltes com estas características, no entanto, em Portugal ainda nenhuma marca produz produtos equiparáveis. Outro objetivo do trabalho é fazer uma análise dos produtos aquosos equivalentes já comercializados nos mercados em que a empresa onde o trabalho foi desenvolvido opera.

## **1.2 Apresentação da Empresa**

O trabalho desenvolvido nesta dissertação é de grande relevância para a empresa CIN uma vez que esta se trata de uma empresa líder no setor das tintas. A empresa está sediada na Maia e o projeto foi desenvolvido no laboratório de decorativos, inserido no centro de investigação e desenvolvimento. A atividade da CIN atua essencialmente na produção e comercialização de tintas, vernizes e produtos afins em diversos segmentos do mercado: decorativos, indústria, proteção anticorrosiva e acessórios.

A missão da empresa consiste na satisfação dos clientes e na liderança, com o comprometimento à excelência no fornecimento de produtos e serviços inovadores de qualidade, sendo um negócio com integridade, respeito pela lei e pelo ambiente. O grupo CIN é líder no mercado das tintas e vernizes a nível nacional desde 1992 e em termos ibéricos desde 1995. [3]

## **1.3 Contributos do Trabalho**

Neste trabalho foram estudadas novas matérias primas existentes no mercado internacional e nacional para o desenvolvimento de um esmalte DTM aquoso com elevado desempenho. Este estudo constitui o ponto de partida para a investigação e desenvolvimento de um produto mais sustentável e que ao mesmo tempo apresente a mesma qualidade do produto já existente em base solvente.

Neste projeto são caracterizados os vários esmaltes produzidos com as diferentes matérias-primas alvo de estudo e comparados com produtos competitivos. O fabrico dos esmaltes com novas matérias primas bem como todos os ensaios de caracterização realizados foi executado pela autora.

Em Portugal ainda não existem investigações nesta área dos revestimentos decorativos, sendo por isso um trabalho pioneiro e que reúne informações importantes para futuros desenvolvimentos.

## 1.4 Organização da Tese

O primeiro capítulo da tese destina-se a introduzir o problema e o tema do projeto, dando uma perceção geral da necessidade de desenvolvimento de um novo produto, bem como os principais objetivos e características pretendidas para o esmalte em estudo.

Seguidamente, no segundo capítulo, o Contexto e Estado de Arte é feita uma contextualização em termos de fundamentos teóricos que suportam o restante trabalho. Princípios de constituição de esmaltes, de corrosão e de proteção anticorrosiva são os principais assuntos abordados.

O terceiro capítulo descreve sucintamente os materiais usados e apresenta a descrição dos métodos e ensaios executados no decorrer do projeto.

No quarto capítulo encontra-se a apresentação de todos os resultados e a interpretação a estes associada sobre a caracterização dos esmaltes alvo de estudo. É neste capítulo que é realizada a comparação entre os esmaltes da concorrência e os estudados bem como a comparação com o esmalte em base solvente.

No quinto capítulo são apresentadas as principais conclusões e no sexto capítulo é efetuada a avaliação do trabalho realizado.

## 2 Contexto e Estado da Arte

Neste capítulo apresentam-se os fundamentos teóricos que suportam a investigação realizada. Primeiramente são apresentados os principais constituintes de um esmalte e algumas das propriedades associadas. Seguidamente segue-se um subcapítulo sobre a corrosão e todos os parâmetros que a influenciam, assim como os mecanismos que promovem a sua proteção. Finalmente é descrito como podem ser influenciados e caracterizados os revestimentos decorativos e também são descritas as principais degradações que ocorrem nestes produtos.

### 2.1 Constituição dos esmaltes

De acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012 tinta é um produto de pintura pigmentado, líquido, em pasta ou em pó, que quando aplicado num substrato, forma uma película opaca dotada de propriedades protetoras, decorativas ou outras propriedades técnicas específicas. Um esmalte é um acabamento de uma tinta que é caracterizado por normalmente ter um acabamento brilhante e possuir uma boa lacagem. [4] De entre as várias aplicações dos esmaltes estão a aplicação em superfícies metálicas, de madeira e paredes. São não só utilizados para fins decorativos como para efeitos de proteção das superfícies. Os seus principais componentes podem ser resumidos na Figura 1.

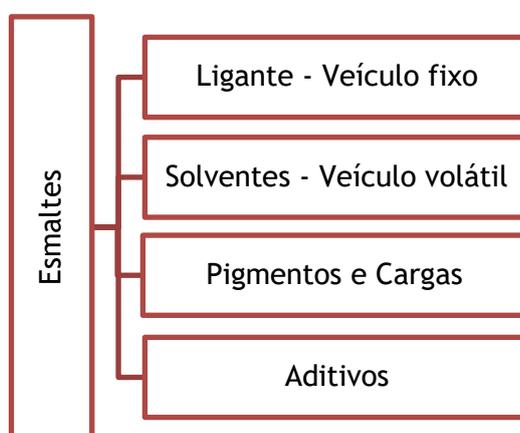


Figura 1. Principais constituintes de um esmalte. (Adaptado de [5].)

### 2.1.1 Ligante

A resina, também designado como ligante ou veículo fixo, constitui um dos componentes de maior importância num esmalte. A resina é um material macromolecular predominantemente amorfo que vai do estado sólido ao líquido e possui uma massa molecular relativamente baixa. [4] É responsável não só pela aglutinação de todos os outros componentes, nomeadamente das partículas sólidas, como também permite a formação da película sólida. No presente trabalho a formação da película seca dá-se por coalescência. Para além destas funções tem, ainda, o papel de conferir outras características como a resistência à intempérie, resistência química, aderência, dureza, flexibilidade, brilho, estabilidade, entre outros. [5]

As resinas podem ser classificadas quanto à sua origem podendo ser naturais, artificiais ou sintéticas. No caso de revestimentos decorativos aquosos são utilizados variados polímeros como os homopolímeros, os copolímeros vinílicos, estireno-acrílicos, alquídicos e ainda os acrílicos puros. Neste trabalho são especificados os ligantes de natureza acrílica e alquídica já que são os únicos usados no decorrer da investigação. A escolha do monómero é fundamentalmente determinada pelas propriedades físicas e químicas necessárias no produto final e, na maior parte das dispersões aquosas são utilizados mais que um monómero para que sejam atingidas as características desejadas.

#### ***Ligantes acrílicos***

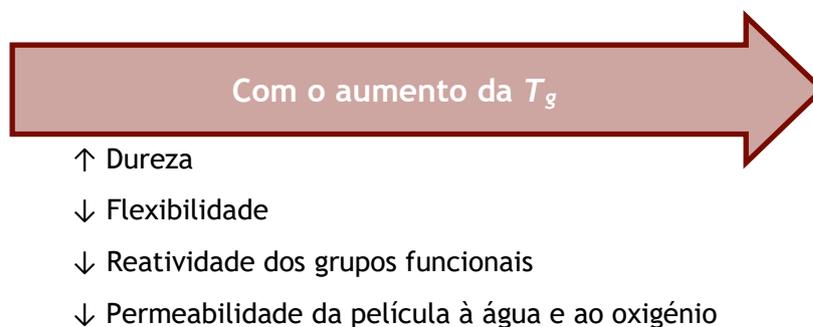
As resinas acrílicas correspondem a uma fatia significativa do mercado das tintas aquosas. São resinas sintéticas resultantes da polimerização ou da copolimerização dos monómeros acrílicos e/ou metacrílicos. [4] Copolímeros acrílicos são utilizados para aplicações mais exigentes onde se combina um monómero flexível com um monómero rígido que pode ser o acrilato, o metacrilato, o estireno e ainda o acetato de vinilo. A incorporação de alguns monómeros como o estireno permite, em muitos casos, não só uma diminuição do custo da resina, como também traz melhorias em termos de aderência uma vez que tem baixa absorção de água. Os copolímeros acrílicos puros combinam propriedades como a elasticidade, a resistência à alcalinidade e à intempérie. A versatilidade dos polímeros acrílicos em termos da seleção de propriedades que advêm da utilização dos diferentes acrilatos faz com que se tornem ligantes aptos para aplicações mais exigentes. [6]

Na Figura 2 resumem-se as propriedades de dureza e flexibilidade, bem como a resistência à radiação ultravioleta dos monómeros mais utilizados na produção de ligantes estireno-acrílicos e acrílicos puros.

Homopolímero	Dureza	Flexibilidade	Resistência aos U.V.
Estireno			Baixa
Acrilonitrilo			Razoável
Metacrilato de metilo	↑	↓	Muito boa
Metacrilato de etilo			Exelente
Metacrilato de butilo			Exelente
Acrilato de metilo			Baixa
Acrilato de etilo			Razoável
Acrilato de butilo			Muito boa
Acrilato de 2-etilhexilo			Boa

**Figura 2.** Variação das propriedades físicas e químicas em função do tipo de co-monomero utilizado. (Adaptado de [6].)

Para além das características anteriormente mencionadas, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos monómeros apresenta um papel de importância na resina já que diferentes valores podem promover distintas propriedades. Na Figura 3 pode observar-se a relação entre esta temperatura e as propriedades físicas dos polímeros acrílicos. [7]



**Figura 3.** Relação entre  $T_g$  e propriedades físicas. (Adaptado de [7].)

## **Ligantes alquídicos**

As resinas alquídicas resultam da reação de policondensação de poliácidos e de ácidos gordos com polióis. São, assim, poliésteres modificados com ácidos gordos ou óleos vegetais, sendo matérias-primas renováveis e com elevada biodisponibilidade. As cadeias destes ácidos e destes óleos possuem um certo grau de insaturação (ligações duplas C=C). A presença de insaturações permite a ocorrência de reações químicas que levam à polimerização oxidativa do material. [8]

Este tipo de resinas, tem uma grande importância dada a sua versatilidade, pois podem preparar uma grande variedade de tintas com características e funções muito diversas. Distinguem-se essencialmente pelas suas propriedades de durabilidade, estabilidade, aderência e brilho. As resinas alquídicas podem ser modificadas pela combinação com outras resinas.

### **2.1.2 Pigmentos e Cargas**

Pigmentos, de acordo com a norma NP EN ISO 4618 são materiais corantes, geralmente em forma de partículas finas e praticamente insolúveis no veículo, sendo utilizados devido às suas propriedades óticas, decorativas e protetoras. É o constituinte responsável por conferir opacidade e cor influenciando características como o brilho, a durabilidade, a resistência à luz, intempérie e temperatura. As principais características de um pigmento são a opacidade, força corante, resistência à intempérie e as propriedades anticorrosivas. Os pigmentos podem ser inorgânicos, metálicos e orgânicos. Um exemplo de pigmento inorgânico é o dióxido de titânio sendo este um dos pigmentos mais utilizado na indústria de tintas.

As cargas são substâncias inorgânicas de origem mineral apresentando-se como um produto granular ou em pó, insolúvel no veículo e utilizado para modificar ou influenciar determinadas propriedades físicas. [4] Uma das principais razões da incorporação deste constituinte é a questão económica já que as cargas têm um custo inferior aos outros constituintes do esmalte. Por outro lado, existem também questões técnicas; as cargas podem ser utilizadas para conferir textura, aumentar a permeabilidade da película, conferir características como isolamento acústico e/ou térmico, resistência ao fogo e à abrasão, resistência química, brilho e comportamento anticorrosivo. As cargas podem ser de origem natural ou sintéticas. Em termos de proteção anticorrosiva existem algumas cargas que ajudam as tintas na obtenção desta característica sendo exemplo o talco (silicato de magnésio hidratado) e o caulino (silicato de alumínio). [5]

No presente trabalho é importante destacar um tipo de pigmento muito utilizado na proteção dos metais da corrosão, os pigmentos anticorrosivos. Nos esmaltes cuja característica anticorrosiva apresenta um papel de importância, a incorporação desta classe de pigmentos

nas formulações é em muitos casos requerida. O mecanismo de atuação destes pigmentos é descrito no subcapítulo 2.2.2 referente aos mecanismos de proteção anticorrosiva.

### **Influência do PVC**

A proporção entre o pigmento e veículo numa tinta é de extrema importância já que afeta muitas características como a permeabilidade ao vapor de água, corpo, coesão, opacidade e aspeto final da película. A relação pigmento/veículo é expressa em concentração de pigmento em volume PVC (*pigment volume concentration*). Tanto a concentração de pigmento em volume (PVC) como a concentração crítica de pigmento em volume (CPVC) são características importantes em revestimentos anticorrosivos. O cálculo do PVC é dado pela equação (1) e este é definido como a razão expressa em percentagem, entre o volume de matérias pulverulentas (pigmentos, cargas, etc.) e o volume total de matéria não volátil. O CPVC é o valor da concentração do pigmento em volume para a qual o ligante preenche completamente o volume deixado disponível entre as partículas de matérias sólida. Acima deste valor muitas das propriedades da película podem ser fortemente modificadas e leva ao aumento da porosidade da película uma vez que não existe resina suficientemente para preencher os espaços deixados livres entre as partículas. [4] [5]

O aparecimento de empolamento e a resistência à corrosão podem estar diretamente ligados ao valor de PVC. Para alguns pigmentos anticorrosivos o melhor comportamento é verificado para valores ligeiramente a baixo do CPVC. Na Figura 4 pode ver-se, de uma forma simplificada, a variação de algumas características com os diferentes valores de PVC, nomeadamente a aderência e a corrosão.

$$PVC = \frac{\text{volume (pigmento)} + \text{volume (cargas)}}{\text{volume (pigmento)} + \text{volume(cargas)} + \text{volume (ligante)}} \quad (1)$$

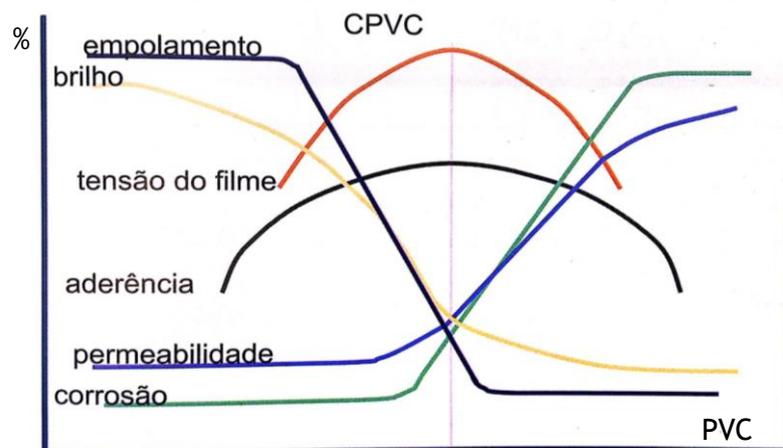


Figura 4. Variação de algumas características de uma tinta com o PVC. (Adaptado de [5].)

### 2.1.3 Solventes

De acordo com a norma ISO 4618 um solvente é um líquido simples ou mistura de líquidos, volátil sob determinadas condições de secagem, e no qual o ligante é solúvel. Com base no tipo de solvente uma tinta pode ser classificada como tinta de base aquosa ou base solvente. Os solventes são líquidos voláteis com capacidade de solubilizar ou dispersar o veículo fixo ou a resina sem alterar as suas propriedades químicas. Os líquidos voláteis mais utilizados são a água, os hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) e os solventes oxigenados (álcoois, acetonas, éteres e ésteres).

### 2.1.4 Aditivos

A norma NP EN ISO 4618 define aditivo como qualquer substância adicionada em pequenas quantidades a um produto de pintura, para melhorar ou modificar uma ou mais propriedades. Estes podem ser compostos líquidos ou sólidos incorporados nas tintas em quantidades inferiores a 5 % e melhorarem o processamento, as condições de aplicação e as propriedades da película seca. Os principais tipos de aditivos e respetivas funções estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. Principais funções dos aditivos mais utilizados na formulação de esmaltes. [4]

Aditivo	Função
Dispersante	Facilita a dispersão de sólidos no meio de suspensão durante a fabricação e aumenta de seguida a estabilidade da mistura.
Anti-espuma	Impede a formação de espuma ou reduz a tendência para a formação de espuma de um produto de pintura.
Espessante	Aumenta a viscosidade da fase líquida de um produto de pintura.
Molhante	Melhora o contacto entre o meio de suspensão e as partículas de pigmentos/cargas ou entre o produto de pintura e o substrato, geralmente por redução da tensão superficial.
Coalescente	Diminuir a temperatura mínima de formação de película de produtos aquosos.
Fungicida	Impede a formação de fungos e algas na película seca.
Biocidas	Previne o ataque pelos organismos responsáveis pela degradação microbológica do produto de pintura ou da película.
Secantes	Permite acelerar a secagem do filme por oxidação catalítica.

Para além dos aditivos supramencionados, são ainda importantes na formulação de esmaltes DTM aditivos promotores de aderência e inibidores de corrosão. Estes aditivos são discutidos nos subcapítulos seguintes.

## 2.2 Corrosão

A corrosão pode ser definida como o processo de deterioração de um material, usualmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio envolvente. [9] Para se dar a corrosão eletroquímica duas partes distintas do metal, o ânodo e o cátodo, têm de estar na presença de um eletrólito. A corrosão acontece quando o potencial global é positivo. A reação eletroquímica inicia-se espontaneamente com a oxidação do metal e com a dissolução dos iões na parte anódica do elemento de corrosão. [9] [10]

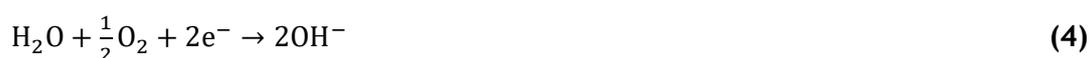
Os custos associados à corrosão dos metais são elevados, daí a necessidade da proteção anticorrosiva. Esta pode ser assegurada, como já foi referido, por revestimentos como é o caso das tintas. Antes de se perceber o papel destes revestimentos na proteção anticorrosiva é importante entender os mecanismos de corrosão do ferro e do aço.

### 2.2.1 Corrosão de materiais ferrosos

Na corrosão do ferro é possível identificar várias etapas que conduzem à degradação do metal. A primeira etapa consiste na reação de oxidação-redução, representadas pelas equações (2) e (3), correspondente a um meio ácido. [9]



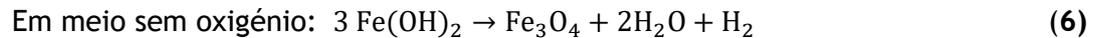
Estas reações ocorrem na ausência de oxigénio, onde os eletrões formados no ânodo são transferidos para o cátodo através do circuito metálico- equação (1). Na reação catódica é formado hidrogénio que evita a continuação da degradação do ferro devido à polarização catódica, excetuando nos casos em que o pH do meio é muito baixo. No entanto, na presença de oxigénio dissolvido na água dá-se a despolarização do cátodo, acelerando a reação catódica. Esta passa então a ser descrita pela equação (4) no caso da corrosão se dar em meio alcalino, formando-se iões hidroxilos ( $\text{OH}^{-}$ ). [9] [10]



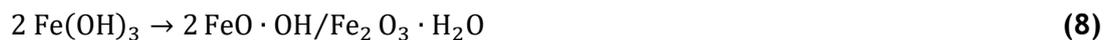
Os iões de ( $\text{OH}^{-}$ ) produzidos difundem-se na solução eletrolítica até ao ânodo e reagem com os iões ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) de acordo com a equação (5):



Dependendo do meio, o hidróxido de ferro reage rapidamente dando origem a compostos insolúveis (óxidos de ferro) [10]:

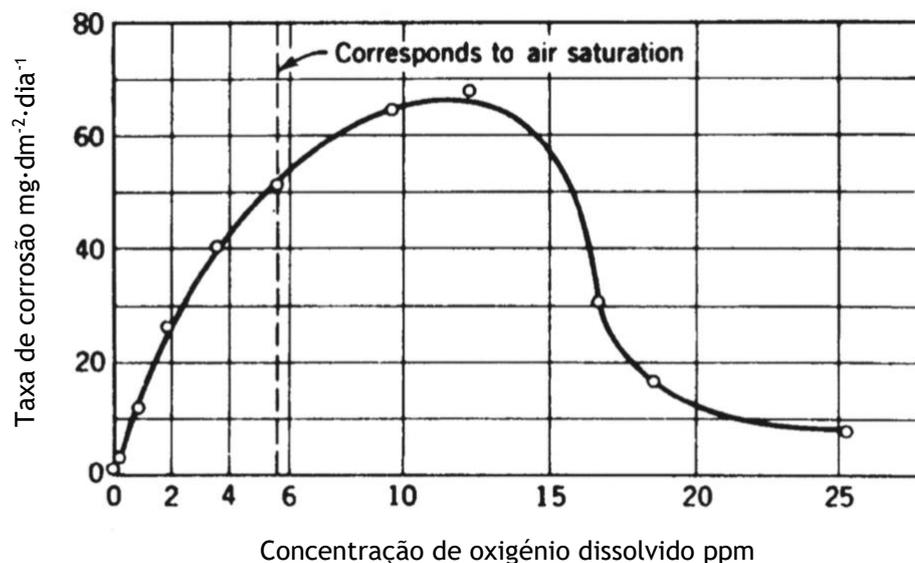


Em meio oxigenado:



O hidróxido de ferro forma uma camada de passivação sobre a superfície metálica, que por vezes atua como um meio de prevenção da corrosão resultante. [10]

As reações que compreendem o processo de corrosão dependem de vários fatores. Um exemplo destes fatores é a quantidade de oxigénio dissolvido na água. Como se pode observar na Figura 5, para baixas concentrações, a taxa de corrosão aumenta com o aumento da concentração de oxigénio dissolvido. No entanto, para concentrações mais elevadas esta taxa diminui devido ao fenómeno de passivação mencionado anteriormente. [11]



**Figura 5.** Efeito da concentração de oxigénio na taxa de corrosão em aço mergulhado em água destilada, teste de 48 horas a 25°C. (Adaptado de [11].)

A taxa de corrosão tem também uma forte dependência do pH como exemplifica a Figura 6. O ferro dissolve-se na presença de ácidos fortes mesmo sem a ação eletroquímica, por isso, será lógico dizer que para valores baixos de pH a taxa de corrosão é mais elevada. Pode observar-se na Figura 6 que entre os valores 4 e 10 de pH a taxa de corrosão mantém-se uniforme. Nesta região de pH, a corrosão inicial forma uma camada de hidróxido de ferro junto da zona do ânodo e, conseqüentemente, a taxa de corrosão é controlada pela difusão de

oxigénio nesta camada. Por fim, quando o pH atinge valores superior a 10 a alcalinidade aumenta o pH na superfície do ferro e, por sua vez, a taxa de corrosão decresce devido ao fenómeno de passivação. [11]

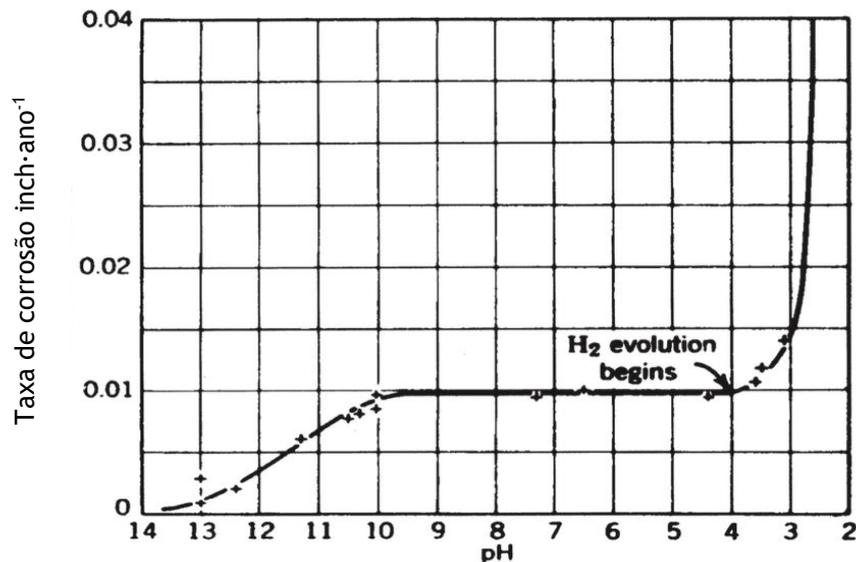


Figura 6. Efeito do pH na taxa de corrosão no ferro. (Adaptado de [11].)

## 2.2.2 Mecanismos de proteção anticorrosiva

Como referido anteriormente os custos associados à corrosão assumem um valor significativo, daí a crescente necessidade de se procurar mecanismos que protejam as superfícies. Seguidamente são apresentados alguns mecanismos de proteção anticorrosiva.

### ***Proteção anódica – Passivação***

O aumento da concentração de oxigénio aumenta a taxa de corrosão, como descrito anteriormente, atuando de forma a despolarizar o cátodo. À medida que a concentração de oxigénio aumenta, uma maior quantidade de oxigénio chega à superfície sendo posteriormente reduzido pela reação catódica. No entanto, a cima de um certo valor a corrosão é atrasada. Se a quantidade de oxigénio no ânodo for elevada o suficiente os iões de ferro são oxidados a iões férricos, logo após se formarem nas superfícies anódicas. Os óxidos de ferro que se formam são menos solúveis na água do que o hidróxido de ferro e, como tal, formam uma barreira de óxido de ferro hidratado dando-se a passivação. A passivação do metal é, então, um meio de prevenção da corrosão provocado pelo atraso da reação anódica. Na passivação há formação de uma camada superficial de óxidos protetores, que são parte integrante do metal a proteger. A quantidade de oxigénio necessário para que ocorra passivação depende da condutividade iónica do eletrólito, da concentração e tipo de iões, do pH e da temperatura. Normalmente é impossível controlar a corrosão por passivação a um pH inferior a 10. Os óxidos formados atuam

como uma barreira, permitindo que a superfície metálica fique isolada do eletrólito, diminuindo o processo de corrosão. [11] [12]

### Proteção catódica

A proteção catódica tem como princípio a proteção do metal, como o aço, através do contacto com um outro metal que apresente um potencial de redução menor. O aço fica protegido uma vez que o outro metal é mais anódico e reativo que o metal a ser protegido. Este metal passa a ser o único ânodo, passando a sofrer este o fenómeno de corrosão. Um dos metais mais utilizados na proteção anticorrosiva é o zinco, pois funciona não só pelo mecanismo anteriormente referido como também como barreira prevenindo o oxigénio e a água de atingirem a superfície. Os valores de potenciais padrão podem ser consultados na Figura 7. [13]

Potenciais de oxidação $E^\circ/V$	Reação	Potenciais de redução $E^\circ/V$
+ 3,04	$\text{Li}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Li}^\circ$	-3,04
+ 2,87	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}^\circ$	-2,87
+ 2,71	$\text{Na}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Na}^\circ$	-2,71
+ 2,36	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}^\circ$	-2,36
+ 1,66	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}^\circ$	-1,66
+ 0,76	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^\circ$	-0,76
+ 0,44	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}^\circ$	-0,44
+ 0,28	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}^\circ$	-0,28
+ 0,25	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}^\circ$	-0,25
+ 0,14	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^\circ$	-0,14
+ 0,13	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^\circ$	-0,13
0,00	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00

↑  
Aumenta o poder redutor
↓  
Aumento o poder oxidante

Figura 7 Valores de potenciais de oxidação e redução-série eletroquímica. (Adaptado de [22].)

### Proteção por barreira e inibição através de revestimentos

Atualmente uma das formas mais eficaz de proteger as estruturas metálicas do processo de corrosão é o recurso a revestimentos como tintas ou esmaltes. Estes revestimentos podem ser vistos como uma combinação de uma barreira física e de inibidores químicos. Atuam como uma barreira, uma vez que tornam o processo de difusão de reagentes, necessários para se dar a corrosão, mais lento. Em termos eletroquímicos, um esmalte impõe uma polarização catódica devido à reduzida presença de oxigénio entre a película e o metal. O revestimento estabelece uma restrição da migração dos catiões metálicos que se formam por dissolução do metal dando-se, deste modo, a polarização que é a diminuição da velocidade da reação que pode ocorrer tanto no ânodo como no cátodo.

Genericamente os principais fatores para a ação anticorrosiva de um esmalte são as suas propriedades barreira, a aderência da tinta ao substrato, a presença de pigmentos

anticorrosivos e inibidores de corrosão. A ação protetora deve-se à resistência que uma tinta oferece à passagem de iões, quer sejam iões com elevada solubilidade provenientes do ambiente, quer iões que resultem do processo corrosivo. [11]

### **Aditivos inibidores de corrosão**

Uma substância que consegue prevenir ou retardar uma reação química é considerada um inibidor. Um inibidor químico é uma substância que, uma vez adicionada a um sistema em baixas percentagens, consegue reduzir de uma forma eficaz a taxa de corrosão do metal ou, noutros casos, retardar as reações de corrosão. Existem inúmeros compostos orgânicos que desempenham estas funções inibidoras, sendo exemplo os derivados de acetileno, sistemas aromáticos cíclicos, aminas, nitrogénio, cadeias longas de aldeídos e cetonas, ácidos carboxílicos e derivados, entre outros. [14]

Muitos dos inibidores usados neste projeto conseguem reunir dois tipos de proteções, inicial e de longo prazo. Inibidores de proteção inicial, ao contrário de inibidores direcionados para uma proteção a longo prazo, precisam de ser suficientemente solúveis em água com o propósito de proteger temporariamente o substrato e evitar a corrosão durante o tempo de secagem do esmalte - *flash rust*- fenómeno de formação de manchas de ferrugem que surge num substrato ferroso após aplicação de um produto de pintura de base aquosa. Para uma proteção a longo prazo os inibidores devem apresentar uma baixa solubilidade à água, uma vez que o aumento da sensibilidade do revestimento a esta poderá conduzir ao fenómeno de empolamento. [14]

De uma forma geral os inúmeros compostos com propriedades inibidoras podem ser divididos em três categorias diferentes: ácidos orgânicos e respetivos sais, compostos básicos, tais como bases orgânicas e aminas e ainda compostos orgânicos oxidantes. Alguns destes inibidores combinam a função de proteger a longo prazo já que não são solúveis em água, mas encontram-se em emulsão.

### **Pigmentos Anticorrosivos**

Os pigmentos anticorrosivos são utilizados para se oporem à corrosão eletroquímica pelo meio ambiente sendo, por isso, um constituinte importante para a proteção dos substratos metálicos.

Os pigmentos podem ter uma atividade inibidora onde têm uma ação química e/ou eletroquímica. Quando a água penetra no filme do revestimento, estes pigmentos libertam iões de passivação que combatem a corrosão devido à formação de uma camada de proteção na superfície metálica. Outra forma de atuarem é polarizando ou inibindo uma ou ambas reações eletroquímicas do processo de corrosão, as reações catódicas e anódicas. Para além destes

mecanismos ainda existe outra ação dos pigmentos que é a neutralização de substâncias corrosivas, como sulfatos, ácidos e cloretos. [5] [15]

Outro tipo de pigmentos são os que contribuem para o efeito barreira e atuam reforçando a película de tinta reduzindo a permeabilidade aos agentes corrosivos. Normalmente são pigmentos que assumem uma forma lamelar permitindo, deste modo, a formação de uma parede de partículas planas e paralelas entre si. Esta parede que se forma faz com que a água e os eletrólitos tomem um percurso mais demorado através da película de tinta até ao substrato como descrito na Figura 8, aumentando as propriedades barreira da película do revestimento. [5] No trabalho desenvolvido os pigmentos utilizados foram o fosfolicato de cálcio e estrôncio e o ortofosfato de zinco.

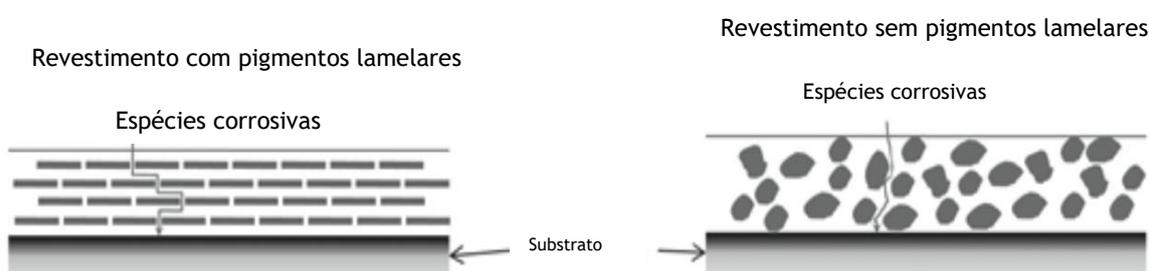


Figura 8. Demonstração do efeito barreira usando pigmentos lamelares. (Adaptado de [21].)

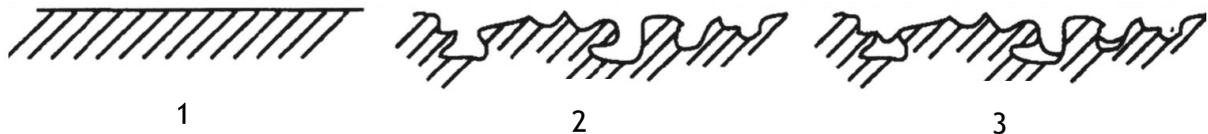
### 2.2.3 Aderência

Um dos fatores que pode influenciar a proteção anticorrosiva é a aderência. Em termos de proteção de superfícies espera-se que os revestimentos apresentem aderência húmida, o que significa que, após ser absorvida e formada a camada de revestimento não ocorra dessorção deste quando a água atravessa a película.

De acordo com a norma NP EN ISO 4618, aderência é o conjunto de forças de ligação que se desenvolvem entre uma película seca e o seu substrato. Constitui uma das características de maior importância num esmalte, sobretudo no que diz respeito aos revestimentos desenvolvidos para a aplicação direta nos metais. A durabilidade e desempenho de um revestimento decorativo depende de duas propriedades, a coesão e a aderência. A coesão é um conjunto de forças de ligação que conferem integridade à película, já a aderência é o fenómeno de ligação, causado por forças moleculares de atração, na interface entre uma superfície sólida e a de outro material. A aderência é promovida quando a superfície está devidamente preparada e onde são removidos todos os sais e óleos. [11] [16]

### **Efeitos mecânicos da superfície**

A resistência à separação do revestimento da superfície do substrato está fortemente ligada à rugosidade da mesma como se observa, de uma forma resumida na Figura 9. Numa superfície lisa, representada pelo esquema 1, as únicas forças que sustentam o revestimento ao substrato são as forças de ancoragem existentes na interface por unidade de área geométrica. No entanto, uma aderência mais elevada é conseguida quando a superfície apresenta rugosidade. Uma superfície rugosa a uma escala microscópica, como esquematizado em 2, proporciona facilidade na aderência na medida em que, a área de contacto aumenta face à área geométrica anteriormente referida. Contudo, como vemos no esquema 3, esta rugosidade pode apresentar-se como uma desvantagem em algumas situações, isto porque, se o revestimento não penetrar por completo nos poros e fissuras da superfície ao nível microscópico, a área de contacto pode ser menor que a área geométrica. Um problema associado a este cenário surge quando a água se infiltra através da película de revestimento e atinge o substrato encontrando áreas não protegidas, constituindo uma dificuldade sobretudo para revestimentos direccionados a proteção anticorrosiva do metal. [11]



**Figura 9.** Geometrias das interações das superfícies entre o substrato e o revestimento. A- Interface lisa; B- interface rugosa a uma escala microscópica; C-Superfície rugosa com penetração incompleta do revestimento. (Adaptado de [11].)

A aderência depende ainda da natureza da superfície, da preparação da mesma, das condições ambientais e da aplicação. Diretamente ligado à natureza da superfície está outro fator que pode comprometer a aderência que se designa por tensão superficial.

### **Tensão Superficial**

As ligações entre o revestimento e a superfície iniciam-se com o contacto interfacial das moléculas, ou seja, quando ocorre a molhagem. A molhagem é dos fatores mais importantes no que diz respeito à aderência. Se o revestimento não se conseguir espalhar de uma forma espontânea no substrato, não existem forças que promovam a interação entre as duas fases. Um líquido apenas molha a superfície se a sua tensão superficial for menor do que esta. Quando a tensão superficial do líquido é muito elevada, uma gota permanece com essa forma na superfície do substrato, formando um ângulo de contacto de  $180^\circ$ . A molhagem ideal ocorre quando esta tensão é menor do que a energia superficial do substrato, estabelecendo um ângulo de contacto de  $0^\circ$ . [11] [17]

A relação entre o ângulo de contacto e a energia de superfície do substrato  $\gamma_S$ , a tensão superficial do líquido  $\gamma_L$  e a tensão interfacial entre o sólido e o líquido  $\gamma_{SL}$  numa superfície plana é dada pela equação (9), também conhecida como equação de Young. Na Figura 10 pode observar-se esquematicamente o comportamento de uma gota com uma tensão superficial intermédia. [11]

$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (9)$$

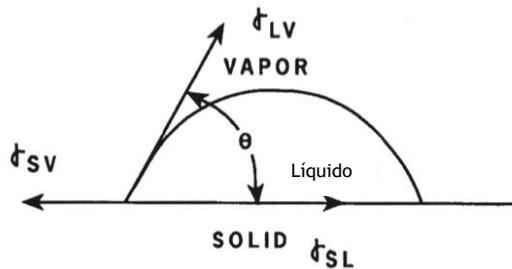


Figura 10. Representação das tensões superficiais e do ângulo de contacto numa gota. (Adaptado de [11].)

Na Figura 11 pode observar-se a relação entre o ângulo de contacto e a molhagem. Uma máxima aderência é conseguida com um ângulo de contacto de  $0^\circ$ , onde a molhagem é máxima. O líquido que atua como revestimento tem de ter uma tensão superficial muito inferior do que a energia de superfície do substrato a proteger. [18]

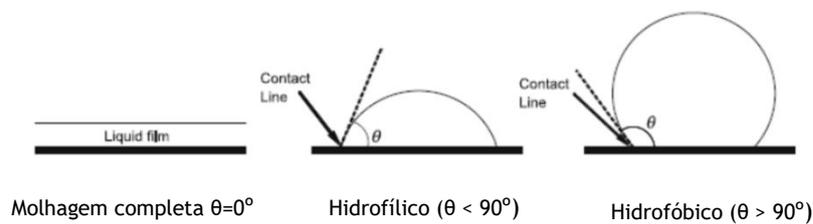


Figura 11. Relação entre o ângulo de contato e a molhagem. (Adaptado de [18])

### Aditivos Promotores de aderência

A aderência não depende do uso deste tipo de aditivo, já que esta característica está fortemente vinculada a inúmeros fatores. Estes podem incluir o tipo de ligante, o uso de agentes molhantes e plastificantes, que no conjunto total de formulação conferem as propriedades de aderência ideais. No entanto, o uso destes aditivos leva a um potenciamento da aderência. O seu modo de ação, geralmente, baseia-se na formação de ligações químicas com a superfície do substrato e o ligante, e em parte no aumento da propriedade molhante da superfície ou na formação de uma camada entre o substrato e a película.

Existem vários tipos de aditivos sendo exemplo os silanes organofuncionais, os compostos organometálicos, os aluminatos de zircónio, os silicones, os fosfatos, entre outros.

Seguidamente explicam-se de forma sucinta o modo de atuação dos silanes organofuncionais e os compostos organometálicos, sendo estes últimos os utilizados no estudo inerente ao projeto apresentado. [14]

Os silanes organofuncionais apresentam uma estrutura química exemplificada na equação (10).



Em que,

- Y- Grupo organofuncional: H<sub>2</sub>N-; CH<sub>2</sub>=CH-; Cl-; HS-; CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COO-.
- X- Grupo funcional silício: -OCH<sub>3</sub>; -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; -OCOCH<sub>3</sub>.

O seu modo de ação pode ser resumido de uma forma geral pelo esquema da Figura 12.

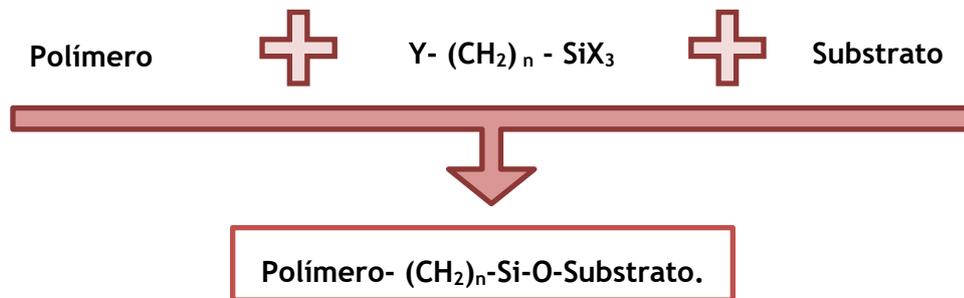


Figura 12. Método simplificado de atuação dos silanes organofuncionais. (Adaptado de [14].)

Os silanes organofuncionais melhoram não só a aderência como também a resistência química, a proteção anticorrosiva e a hidrofobização. [14]

Os compostos organometálicos têm um modo de ação similar aos anteriores, sendo que o seu modo de atuação pode ser sucintamente descrito pela Figura 13.

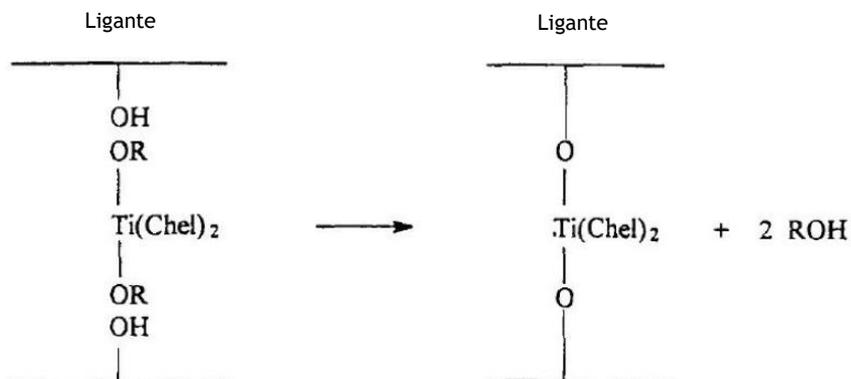


Figura 13. Método simplificado de atuação dos compostos organometálicos. (Adaptado de [14].)

Estes compostos são muito reativos devido à presença de grupos -OH e -COOH, formando ligações estáveis e promovendo a aderência na interface entre os meios distintos. [14]

Apresentam vantagens não só na melhoria da aderência mas também na diminuição do tempo de secagem e, ainda, promovem a resistência à água e a resistência química. Estes compostos são os mais indicados para promoção de aderência aos metais, daí serem a natureza de aditivos usado neste trabalho.

## 2.3 Caracterização de revestimentos por pintura

Em termos de proteção anticorrosiva os mecanismos anteriormente apresentados são de extrema importância, no entanto, há outros fatores que são determinantes para as características de proteção e desempenho de qualquer esmalte. Entre os mais importantes estão as propriedades mecânicas, como a dureza e a flexibilidade. A dureza define-se como a capacidade dum película seca para resistir à indentação ou penetração por um objeto sólido. Já a flexibilidade é a capacidade de uma película seca acompanhar, sem deterioração, as deformações do substrato no qual é aplicada. Outra característica importante na caracterização de esmaltes é o brilho, sendo este uma propriedade ótima de uma superfície caracterizada pela sua capacidade de refletir a luz. Existem diferentes graus de brilho: brilhante, acetinado e mate. No presente trabalho pretende-se formular um esmalte brilhante.

O comportamento e durabilidade de um revestimento por pintura é difícil de ser estimado devido aos inúmeros fatores de que dependem. Um deles é o meio envolvente a que o revestimento está submetido. Como consequência, os métodos de envelhecimento acelerado têm-se tornado uma ferramenta importante no desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos. Estes métodos procuram acelerar a deterioração dos esquemas de pintura provocados por vários fatores climatéricos. É importante que estes testes aproximem o ambiente que o revestimento encontra o mais próximo da realidade. As metodologias usadas, como o caso do nevoeiro salino, câmara de condensação contribuem para o estudo da proteção anticorrosiva, da resistência à humidade e do comportamento geral dos esmaltes.

Para além destes testes existem muitos outros ensaios que permitem estudar a resistência mecânica e que permitem caracterizar e avaliar o desempenho destes produtos. Nos vários ensaios executados estudam-se diferentes características e possíveis degradações que ocorrerem nas películas secas.

### 2.3.1 Desempenho e degradação de esmaltes

Um bom desempenho de um esmalte DTM exige não só uma boa proteção anticorrosiva e elevada aderência, como também obriga a ter bons comportamentos em termos de brilho, índice de amarelecimento, secagem, entre outros. Todos os revestimentos sofrem uma degradação ao longo do tempo, qualquer que seja o tipo de exposição a que está sujeito. No que diz respeito à degradação de esmaltes as anomalias que surgem podem ser as mais variadas, sendo exemplo o empolamento, a fissuração, a delaminação da película, enferrujamento do

ação pintado e ainda o amarelecimento.

O amarelecimento é uma degradação que leva à alteração da cor da película seca. Com o intuito de fornecer um melhor comportamento no que diz respeito a questões estéticas pretende-se que o nível de amarelecimento seja relativamente baixo.

O empolamento pode ser definido como a deformação convexa na película, que surge a partir de um destacamento localizado de uma ou mais camadas que constituem o revestimento. São zonas onde a película perde a aderência ao substrato e onde se pode acumular água e conseqüentemente dar-se início ao processo de corrosão. É um dos primeiros indicadores da perda das propriedades protetoras de um revestimento. A fissuração é a formação de fissuras na película seca e a delaminação consiste no destacamento de pequenos fragmentos da película devido à perda de aderência. [4]

## 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo apresenta-se a descrição do trabalho realizado ao longo do projeto. São apresentadas as características genéricas dos esmaltes que serviram de base de estudo do projeto e os testes que permitiram a análise e caracterização dos mesmos. Neste capítulo são apenas apresentados os testes de maior relevância sendo que outros ensaios adicionais se encontram devidamente descritos no Anexo 2.

### 3.1 Formulação de esmaltes

Ao longo do projeto são estudadas novas resinas e formulações existentes no mercado com características que permitem a produção de um esmalte DTM aquoso. Sendo assim estudaram-se 9 resinas, designadas de A a I, na formulação de esmaltes, que adotam a mesma designação da resina. As características das resinas podem ser consultadas no Anexo 1.

Formular uma tinta ou um esmalte pressupõe que sejam definidas as proporções dos vários constituintes de modo a obter as características e propriedades desejadas, resultando na formulação final. Para cada ligante seguiram-se formulações dos respetivos fornecedores e em alguns dos casos foram realizados ajustes. O fabrico de um esmalte engloba várias etapas: inicialmente procede-se à pesagem de matérias-primas e, após uma pré mistura, segue-se a dispersão ou moagem das cargas e pigmentos; o acabamento é a fase final do fabrico onde se adiciona ligante e aditivos. Na Tabela 2 encontram-se resumidas as principais características dos diferentes esmaltes formulados fazendo uso das diferentes resinas em estudo.

Para além dos esmaltes produzidos, também se estudou e caracterizou três esmaltes DTM de base aquosa já comercializados nos mercados onde a CIN opera. Todos os esmaltes caracterizados foram comparados diretamente com um padrão, o esmalte DTM produzido na CIN de base solvente. A fim de descobrir os constituintes integrantes dos esmaltes equivalentes já comercializados realizou-se uma análise por espectroscopia de infravermelho FTIR (Fourier Transform Infrared) onde foi perceptível recolher informação relevante sobre os mesmos. Esta informação está igualmente resumida na Tabela 2, sendo que C1, C2 E C3 correspondem aos esmaltes 1, 2 e 3 do mercado internacional, respetivamente. Esta informação permitiu uma melhor comparação com os esmaltes formulados e fabricados.

Tabela 2. Características dos esmaltes de base aquosa em estudo.

Resina/Esmalte	% <sub>w/w</sub> Sólidos (%)	% <sub>w/w</sub> Pigmentos (%)	% <sub>w/w</sub> Ligante (%)	Tipo de Ligante	PVC	CPVC	PVC/CPVC
A	48,05	15,00	33,05	Estireno-Acrílica	11,47	55,16	0,208
B	52,57	19,00	33,57	Acrílica alquídica modificada	14,52	55,16	0,263
C	48,85	16,00	32,85	Acrílica	5,78	55,16	0,105
D	47,63	19,14	28,49	Acrílica	16,09	64,26	0,250
E	21,60	20,57	27,11	Estireno-Acrílica	7,65	55,16	0,139
F	22,40	21,79	29,85	Acrílica	9,89	46,88	0,201
G	51,37	18,50	32,87	Estireno-Acrílica	13,63	55,16	0,247
H	47,71	19,47	28,24	Veova Copolímero Acrílico	15,41	53,53	0,288
I	48,30	16,00	32,30	Acrílica	5,76	55,16	0,104
C1	50,30	20,10	30,20	Acrílica	-	-	-
C2	50,30	23,20	27,20	Alquídica uretanada	-	-	-
C3	48,70	21,00	27,70	Alquídica uretanada	-	-	-

As formulações estudadas necessitaram de serem otimizadas de modo a adquirirem características satisfatórias relativamente ao grau de dispersão, viscosidade, pH e aspeto da película seca. O número de ensaios realizados para cada resina bem como todas as pós-adições encontra-se resumido na Tabela 3.

**Tabela 3.** Número de ensaios realizados durante o projeto.

Resina	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Ensaio	5	4	5	5	4	4	1	4	1
Pós-adições	2	2	-	4	4	-	-	2	2

Realizou-se assim um total de 33 ensaios de fabrico e 16 ensaios de pós-adição de aditivos. Após o fabrico é necessário avaliar o desempenho dos esmaltes produzidos através de um conjunto de ensaios normalizados, onde são avaliadas características tendo em conta a finalidade e as particularidades pretendidas. Seguiram-se os ensaios de caracterização do desempenho dos esmaltes produzidos: aderência de quadrícula, nevoeiro salino e câmara de condensação. Após estes ensaios, os esmaltes foram submetidos a um conjunto de ensaios complementares: dureza pendular Persoz, resistência à riscagem, resistência ao choque, índices de brancura e amarelecimento, brilho e secagem.

### 3.2 Preparação de superfícies e aplicação

Os esmaltes fabricados foram aplicados em provetes de ferro. Antes de se executar essa aplicação foi necessário proceder-se à preparação das superfícies das chapas de ferro. Esta preparação tem como principal objetivo proporcionar uma melhor aderência do revestimento e segue as diretivas da norma referente à proteção anticorrosiva de estruturas de aço por esquemas de pintura NP EN ISO 124944-4 - tipos de superfícies e preparação de superfícies. No projeto os provetes foram sujeitos a um desengorduramento, por intermédio de solventes orgânicos, para remoção de óleos, gorduras e pó, uma vez que estes contaminantes podem impedir a aderência dos revestimentos aos substratos. Os esmaltes foram aplicados à trincha e apresentaram uma espessura seca de 100 µm. A aplicação foi realizada nos laboratórios de aplicação de produtos decorativos da CIN e cumpriu as normas internas referentes a cada teste realizado.

### 3.3 Aderência de Quadrícula

O ensaio de aderência de quadrícula realizou-se de acordo com a norma NP EN ISO 2409. Esta norma descreve um método de determinação da resistência dos revestimentos à separação dos substratos quando a película é cortada até ao substrato, com uma configuração tipo quadrícula. Utilizou-se um instrumento cortante múltiplo contendo seis lâminas para serem efetuados os respetivos seis cortes em cada direção da quadrícula efetuando, após o corte, o destacamento com fita adesiva. Foram avaliados os destacamentos da película em torno dos cortes das quadrículas e a classificação da aderência está resumida na Tabela 4. O teste realizou-se ao fim de 24 horas de 120 horas de cura da película seca.

Tabela 4. Classificação do teste de aderência de quadrícula.

Classificação	Descrição
0	Os bordos das incisões estão perfeitamente lisos; nenhum quadrado da quadrícula se destacou.
1	Destacamento de partículas do revestimento nas interseções das incisões que não afeta mais de 5% da quadrícula.
2	O revestimento destacou-se ao longo dos bordos das interseções e/ou das próprias interseções das incisões afetando nitidamente 5 a 15% da quadrícula.
3	O revestimento destacou-se ao longo dos bordos das incisões em parte ou na totalidade, em largas faixas, ou destacou-se em parte ou na totalidade em diversas zonas das quadrículas, afetando nitidamente entre 15 a 35% da quadrícula.
4	O revestimento destacou-se ao longo dos bordos das incisões em largas faixas, ou alguns quadrados destacaram-se em parte ou na totalidade afetando nitidamente entre 35 a 65% da quadrícula.
5	Todos os graus de destacamento que não podem ser classificados até à classe 4.

### 3.4 Câmara de condensação

O ensaio de câmara de condensação realizou-se de acordo com a norma NP EN ISO 6270-1. Os provetes foram sujeitos a uma atmosfera saturada de humidade a uma temperatura de 38 °C. O ensaio teve uma duração total de 500 horas com observações dos resultados obtidos às 170 e 340 horas. Neste ensaio o empolamento é avaliado de acordo com as escalas apresentadas no Anexo 3 que avaliam a quantidade e dimensão dos empolamentos dos revestimentos. O ensaio de câmara de condensação avalia a resistência à humidade.

### 3.5 Nevoeiro Salino

O ensaio de nevoeiro salino neutro cumpre a norma ISO 9227 que requer que os provetes sejam sujeitos a uma atmosfera constante de nevoeiro salino, que corresponde a uma solução eletrolítica com uma concentração de  $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de NaCl a uma temperatura de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . O ensaio realiza-se em duplicado e com um corte na vertical nos provetes. O empolamento foi avaliado de acordo com a escala apresentada no Anexo 3 e o grau de corrosão foi avaliado de acordo com a escala Ri ilustrada na Tabela 5.

**Tabela 5.** Grau de corrosão e área corroída.

Grau de Corrosão	Área Corroída (%)
Ri 0	0
Ri 1	0,05
Ri 2	0,5
Ri 3	1
Ri 4	8
Ri 5	40 a 50

Uma vez que a CIN opera no mercado espanhol é importante que se cumpra a norma espanhola UNE 48316: 2014 para esmaltes decorativos de proteção anticorrosiva de elevado desempenho que requer que sejam cumpridas as seguintes características de desempenho no ensaio de nevoeiro salino:

- Grau de empolamento 0 (S0);
- Grau de corrosão Ri 0;
- Grau de fissuração 0;
- Grau de delaminação 0;
- A corrosão no corte não deve exceder 1 mm.

De acordo com a norma os resultados devem ser registados após 240 horas. Para além destas avaliações ainda é possível avaliar o nível de corrosão através do tempo de exposição que estes aguentam sem sofrerem degradações significativas quando submetidos ao ensaio de nevoeiro salino. Para efeitos de caracterização é também habitual classificar os ambientes de exposição em função do seu grau de corrosividade. Um revestimento que resista 240 horas tem uma categoria de corrosão C3 correspondente na escala a uma corrosividade média. Para esta

categoria de corrosão é estimada uma velocidade de corrosão superior a  $200$  a  $400 \text{ g}\cdot\text{m}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  e a  $25$  a  $50 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$ . A título exemplificativo os ambientes característicos deste nível de corrosão no exterior são zonas temperadas, ambientes com poluição média ( $\text{SO}_2$ :  $5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $30 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) ou com algum efeito através dos cloretos. Já para o interior são exemplos as salas de produção com alta humidade e alguma poluição. [19] [20]

### **3.6 Caracterização complementar**

Os ensaios complementares que permitiram uma melhor avaliação dos esmaltes são descritos neste subcapítulo. Todos os ensaios efetuados cumpriram as respetivas normas inerentes tanto internas como externas. Os ensaios realizam-se a uma temperatura de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  e a uma humidade relativa de  $50 \%$ .

#### **3.6.1 Dureza Pendular Persoz**

A dureza pendular é um ensaio que permite avaliar a dureza de um revestimento e consiste no amortecimento de um pêndulo sobre a película seca. O ensaio é executado fazendo-se oscilar o pêndulo que repousa sobre a superfície revestida e regista-se o número de oscilações que levam a diminuir a amplitude do seu movimento. Quanto mais baixo for o tempo de amortecimento menor será a dureza do revestimento, ou seja, a amplitude de oscilação de um pêndulo que toca numa superfície decresce mais rapidamente quanto mais suave for a superfície. Os resultados apresentados remetem somente ao valor obtido ao fim de um mês uma vez que se pretende comparar as durezas dos esmaltes e não a sua variação ao longo do tempo.

#### **3.6.2 Resistência à riscagem**

A resistência à riscagem é um método usado para determinar a resistência de um revestimento por pintura à penetração por riscagem com um estilete carregado com uma massa progressivamente maior, em condições definidas. Permite avaliar a dureza da película seca e onde, após secagem, se determina a resistência à riscagem fazendo uso de um instrumento automático. O estilete de riscagem é montado de forma a pressioná-lo perpendicularmente sobre a superfície do provete e a carga sobre o mesmo é aumentada continuamente até o revestimento ser riscado.

### **3.6.3 Resistência ao choque**

A resistência ao choque permite avaliar a flexibilidade de um revestimento e é considerado um ensaio de deformação rápida. O principal objetivo é avaliar a resistência de uma película seca à fissuração ou ao destacamento da mesma num substrato, quando submetida a uma deformação provocada pela queda de uma massa, que cai em condições especificadas. Esta massa deixa-se cair, a uma determinada altura de modo a que colida no substrato e o deforme. Determina-se a altura em que ocorre a falha pelo aumento gradual da elevação. O ensaio pode ser realizado com o provete virado para cima, resistência direta, ou então, voltado para baixo, resistência indireta.

### **3.6.4 Índices de Brancura e Amarelecimento**

O nível de brancura e amarelecimento são valores que se obtêm por leituras no espectrofotómetro periodicamente durante um mês. O revestimento deve ser aplicado numa carta apropriada. Realizam-se dois ensaios distintos, um em exposição à luz e outro com total ausência de luminosidade.

### **3.6.5 Brilho**

O brilho é uma determinação que se realiza através de um medidor de brilho e que consiste numa fonte luminosa e lentes que direcionam um feixe de luz até à superfície, e um recetor munido de uma lente, um diafragma e uma célula fotoelétrica, para receber a luz refletida. O ensaio consiste em colocar o aparelho sobre três zonas da película, fazendo a leitura para cada posição. Podem ser lidos os brilhos com geometria de 20°, 60°, 85°. No presente trabalho são apresentados os valores de brilho com geometria de 60° após 24 horas de cura da película seca.

### **3.6.6 Secagens**

A secagem é um ensaio onde são determinados os vários estados e graus de secagem na formação da película de revestimentos orgânicos sob condições de temperatura ambiente e sem exposição solar direta. Na secagem superficial considera-se a película seca quando o toque não deixa marcas pronunciadas. A secagem de endurecimento é atingida quando se exerce pressão máxima no sentido vertical e esta não deixa marca visível deixada pelo dedo. Na secagem de profundidade o objetivo passa por carregar o polegar na película e rodar o dedo num ângulo de 90° em relação ao plano da película. A película é considerada seca em profundidade quando não ocorrer qualquer desprendimento de película ou outras marcas de distorção.

### 3.7 Ensaio - Promotores de Aderência

Para os esmaltes que apresentavam baixa aderência de quadrícula foram realizados ensaios com promotores de aderência. Foram estudados dois aditivos distintos, alfa e beta, adicionados à posteriori nas seguintes percentagens:

- Aditivo  $\alpha$ : + 0,15 %
- Aditivo  $\beta$ : + 0,15 %

Após a adição dos esmaltes são novamente realizados os testes e aderência de quadrícula segundo as condições apresentadas no subcapítulo 3.3.

### 3.8 Ensaio - Inibidores de corrosão

Após a aplicação em chapa alguns revestimentos podem apresentar fenómenos de enferrujamento instantâneo. Para todos os produtos de pintura que apresentavam este problema realizou-se um ensaio com diferentes inibidores de corrosão com a finalidade de se obter um esmalte com melhor proteção anticorrosiva. Os aditivos ou inibidores de *flash rusting* usados neste ensaio bem como as percentagens das concentrações usadas podem ser consultados na Tabela 6.

Tabela 6. Inibidores de corrosão e respetivas percentagens de pós-adição.

Aditivo	%
x	0,5
y	1,0
w	1,0
z	0,6
k	1,0

## 4 Resultados e Discussão

Após as formulações e os fabricos terem sido otimizados relativamente às propriedades reológicas, de aplicabilidade, de dispersão das cargas, de estabilidade mecânica e pH, os esmaltes foram caracterizados relativamente às suas propriedades funcionais. Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos diversos ensaios realizados.

### 4.1 Aderência de quadrícula

Os resultados obtidos no teste de aderência de quadrícula podem ser consultados na Tabela 7. Como referido previamente no capítulo 3, o ensaio foi realizado sob a película seca após as 24 e 120 horas de cura.

**Tabela 7.** Aderência quadrícula dos esmaltes em estudo segundo a norma NP EN ISSO 2409 (melhor 0; pior 5).

<b>Esmalte</b>	<b>24 horas</b>	<b>120 horas</b>
A	5	5
A* <sup>1</sup>	5	4
B	4	4
C	1	0
D	2	1
E	1	0
F	1	0
G	1	0
G* <sup>2</sup>	1	0
H	5	5
I	5	5
<b>Padrão - Base Solvente</b>	0	0
C1	5	5
C2	2	2
C3	5	5

<sup>1</sup> Esmalte produzido pelo fornecedor da resina A

<sup>2</sup> Esmalte produzido pelo fornecedor da resina G

Face aos resultados anteriormente apresentados verificou-se a existência de esmaltes que apresentaram um bom desempenho em termos de aderência, e que se assemelham ao oferecido pelo sistema de base solvente. Assim, destaca-se dentro dos sistemas aquosos, os esmaltes C, D, E, F e G como sendo os que revelaram apresentar melhor comportamento. A maioria destes esmaltes apresenta o desempenho requerido ao das 120 horas. Comparativamente os esmaltes já comercializados apresentaram piores resultados tanto face ao esmalte solvente padrão como aos esmaltes estudados com melhor comportamento.

Uma boa aderência envolve a formulação no seu todo tendo os vários constituintes um papel importante, desde o ligante até aos aditivos que podem colaborar na promoção da aderência. Pela análise da Tabela 7 facilmente se percebe quais os esmaltes com pior desempenho - A, B, H e I. Nestes casos realizou-se um ensaio de pós adição com aditivos promotores de aderência para verificar eventuais melhorias no comportamento dos mesmos.

### ***Ensaio com promotores de aderência***

Com o intuito de promover a aderência da película ao substrato realizou-se uma pós-adição de dois diferentes aditivos aos esmaltes que apresentavam baixo desempenho no teste da aderência de quadrícula. Os esmaltes que foram submetidos a este ensaio foram os correspondentes à resina A, B, H e I. Os resultados relativos ao teste de aderência de quadrícula efetuados aos esmaltes envolvidos neste ensaio podem ser consultados na Tabela 8.

De um modo geral conclui-se que os promotores não evidenciaram a eficácia esperada. O único esmalte que comprovou uma melhoria foi o formulado com a resina B. Para este esmalte ambos os aditivos apresentaram uma classificação no teste de aderência de quadrícula melhorada. No entanto, o esmalte B pós-aditivado com o aditivo  $\alpha$  mostrou melhor aderência. Como tal, para efeitos de caracterização considerou-se apenas este último.

Os resultados obtidos podem ser justificados pelo fato de as ligações dos grupos -OH e -COOH, característico dos promotores de aderência, com os grupos funcionais das diferentes resinas não ser eficiente. Para se obterem resultados positivos neste ensaio teriam de ser efetuados mais testes com outro tipo de promotores de aderência.

**Tabela 8.** Resultados teste de aderência de quadrícula após adição de promotores de aderência. (melhor 0; pior 5).

Esmalte	24 horas	120 horas
A	5	5
A+ $\alpha$	5	5
A+ $\beta$	5	5
B	4	4
B+ $\alpha$	3	2
B+ $\beta$	3	3
H	5	5
H+ $\alpha$	5	5
H+ $\beta$	5	5
I	5	5
I+ $\alpha$	5	5
I+ $\beta$	5	5

## 4.2 Ensaio- Inibidores de corrosão

Após a aplicação nos substratos de ferro, alguns esmaltes apresentaram enferrujamento instantâneo, vulgarmente designado por *flash rusting*, que surge durante o tempo de secagem da película. Os esmaltes em que este fenómeno foi verificado corresponde aos formulados com as resinas D e E. Posto isto, realizaram-se um conjunto de pós-adições de inibidores de corrosão nas concentrações descritas no capítulo 3.

Depois da adição dos diferentes inibidores, analisaram-se os substratos de ferro para identificação daqueles que ainda exibiam o fenómeno de enferrujamento instantâneo. Na Tabela 9 estão resumidos os resultados obtidos neste ensaio. Os vistos significam que o esmalte não apresenta fenómeno de enferrujamento instantâneo e prossegue na caracterização.

Tabela 9. Resultados obtidos no ensaio com inibidores de corrosão.

Esmalte	Aditivo				
	x	y	z	w	k
D	✓	✓	✓	✗	✗
E	✓	✓	✗	✓	✗

Face aos resultados apresentados verificou-se que nenhum esmalte pós-aditivado com o aditivo k apresentava melhorias na inibição da corrosão. Os inibidores de corrosão em que é verificada a melhoria do fenómeno de *flash rusting* podem também contribuir para a inibição da corrosão a longo prazo. Esta análise é apresentada à posteriori neste capítulo. Nesta fase do trabalho estabeleceram-se os esmaltes que foram submetidos a análise e caracterização, sendo os mesmos resumidos na lista apresentada na Figura 14.

A	A*	B	B+ $\alpha$	C
D+x	D+y	D+z	E+w	E+x
E+y	F	G	G*	H
I	Padrão	C1	C2	C3

Figura 14. Esmaltes a caracterizar.

### 4.3 Câmara de Condensação

Os resultados referentes ao ensaio de câmara de condensação encontram-se resumidos na Tabela 10 e seguem a classificação apresentada no Anexo 3. O ensaio foi descontinuado no momento em que se verificou um empolamento significativo das películas e/ou quando se verificou o aparecimento de corrosão sobre as mesmas. As imagens dos provetes ao fim do tempo de exposição podem ser consultadas no Anexo 5. Apesar de não estar aqui descrito o comportamento referente ao esmalte padrão de base solvente apresenta bom desempenho e tem uma classificação de 0(S0).

Tabela 10. Resultados de câmara de condensação segundo a norma ISO 4628-2.

Esmalte	170 horas	340 horas	500 horas
A	2 (S4)	-	-
A*	3 (S3)	-	-
B	4 (S4)	-	-
B+ $\alpha$	4 (S4)	-	-
C	5 (S4)	-	-
D+x	5 (S4)	-	-
D+y	5 (S4)	-	-
D+z	4 (S4)	-	-
E+w	5 (S2)	-	-
E+x	5 (S2)	-	-
E+y	5 (S3)	-	-
F	3 (S5)	-	-
G	1 (S1)	2 (S2)	2 (S2)
G*	3 (S3)	3 (S4)	3 (S4)
H	1 (S1)	1 (S1)	1 (S1)
I	2 (S3)	2 (S4)	2 (S4)
C1	2 (S2)	3 (S2)	4 (S2)
C2	5 (S4)	-	-
C3	5 (S3)	-	-

Da Tabela 10 verifica-se que os esmaltes com melhor comportamento são os correspondentes às resinas G, H e I. Estes completaram o ciclo de 500 horas em câmara de condensação destacando-se o melhor comportamento do esmalte G e H. Relativamente aos esmaltes formulados com a resina G verifica-se melhor comportamento para o esmalte produzido no projeto relativamente ao que foi enviado pelo fornecedor.

Comparando com o sistema de base solvente nenhum esmalte de base aquosa consegue igualar o desempenho oferecido pelo padrão. Destaca-se, no entanto, os esmaltes G e H que apresentam o comportamento mais próximo. Em termos de esmaltes já comercializados pode verificar-se que apenas C1 revela um desempenho satisfatório. No entanto, este encontra-se distanciado não só dos esmaltes formulados com melhor resultado como também do esmalte padrão de base solvente. Pode concluir-se que todos os esmaltes que falharam neste teste apresentam, aparentemente, uma permeabilidade à água elevada dando origem aos empolamentos observados. Com os resultados obtidos mostra-se que os esmaltes em estudo apresentam valores de resistência à humidade insatisfatórios

Durante este ensaio verificou-se também a ocorrência de enferrujamento da película seca, surgindo nos esmaltes formulados com as resinas A, D e F. Níveis elevados de empolamento podem levar à descamação da película conduzindo à desproteção do substrato. A presença de iões da água dentro da câmara pode, em contacto com o substrato desprotegido, aumentar a suscetibilidade às reações que desencadeiam a corrosão. O esmalte F mostrou descamação da película no empolamento, visível na imagem do provete (Anexo 5) despoletando a corrosão. No caso do esmalte A a corrosão apresenta-se menos intensa enquanto que nos esmaltes formulados com a resina D surge de uma forma mais intensiva. Pela análise dos provetes do esmalte D (Anexo 5) pode concluir-se que somente o aditivo z atua no sentido de fornecer uma proteção anticorrosiva satisfatória. Apesar de o empolamento não ser significativo no provete do esmalte A, este foi descontinuado devido aos fenómenos de corrosão.

#### **4.4 Nevoeiro Salino**

Os resultados obtidos no ensaio de nevoeiro salino podem ser consultados nas Tabelas 11 a 14 e as imagens dos provetes referentes a este ensaio são apresentadas no Anexo 6. A classificação e avaliação dos provetes de acordo com as normas já mencionadas estão resumidos em seguida, sendo que nem todos os provetes completaram o ciclo previsto de 240 horas, uma vez que apresentavam níveis de corrosão superiores a Ri 1. Nestes casos o ensaio foi finalizado ao fim de 170 horas.

Tabela 11. Resultados nevoeiro salino dos esmaltes em estudo.

Esmalte	A		A*		B	B+α	C	
Tempo (horas)	170	240	170	240	170	170	170	240
Corrosão Generalizada	Ri 1	Ri 1	Ri 0	Ri 0	Ri 5	Ri 3	Ri 0	Ri 0
Corrosão no Corte (mm)	1,25	1,25	1	1,25	3	0,75	0.25	1
Empolamento generalizado	3 (S4)	4 (S2)	2 (S2)	3 (S3)	4 (S4)	4 (S2)	2 (S4)	3 (S4)
Delaminação no corte (mm)	0,5	4,5	0,5	4	1,5	3	2	3
Fissuração	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 12. Resultados nevoeiro salino dos esmaltes em estudo (continuação).

Esmalte	D+x	D+y	D+z	E+w		E+x	
Tempo (horas)	170	170	170	170	240	170	240
Corrosão Generalizada	Ri 5	Ri 5	Ri 5	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 1
Corrosão no Corte (mm)	0,5	0,75	0,5	0,25	0,5	0,5	1,25
Empolamento generalizado	5 (S4)	5 (S5)	5 (S5)	3 (S5)	4 (S5)	2 (S3)	2 (S4)
Delaminação no corte (mm)	3	-	-	4	4	4	4
Fissuração	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 13. Resultados nevoeiro salino dos esmaltes em estudo (continuação).

Esmalte	E+y		F	G		G*		H
Tempo (horas)	170	240	170	170	240	170	240	170
Corrosão Generalizada	Ri 0	Ri 1	Ri 5	Ri 0				
Corrosão no Corte (mm)	1	1,75	-	0	1,25	0,5	0,5	0,75
Empolamento generalizado	2 (S4)	2 (S4)	5 (S4)	2 (S2)	2 (S2)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S2)
Delaminação no corte (mm)	5	7	-	3	4	1	4	9
Fissuração	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 14. Resultados nevoeiro salino dos esmaltes em estudo (continuação).

Esmalte	I	Padrão		C1		C2		C3	
Tempo (horas)	170	170	240	170	240	170	240	170	240
Corrosão Generalizada	Ri 4	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0
Corrosão no Corte (mm)	1,25	0,25	1	1,25	1,25	2,25	2,25	0,75	1,75
Empolamento generalizado	3 (S4)	0	0	1 (S4)	1 (S4)	0	1 (S2)	1 (S2)	1 (S2)
Delaminação no corte (mm)	2	0	1	3,5	6	3	4	4	10
Fissuração	0	0	0	0	0	0	0	0	0

O ensaio de nevoeiro salino permite que sejam retiradas informações no que diz respeito à proteção anticorrosiva dos esmaltes em estudo. Primeiro é importante mencionar que nenhum esmalte de base aquosa atingiu todos os parâmetros exigidos na norma UNE 48316:2014 para nevoeiro salino, necessária para o mercado espanhol. Comparativamente ao padrão de base solvente também não existem esmaltes que igualem o desempenho do mesmo. No entanto, alguns dos esmaltes aquosos formulados neste projeto mostram comportamentos satisfatórios quando comparados com os já comercializados nos mercados internacionais.

Relativamente aos esmaltes formulados com a resina A é perceptível que o produto enviado pelo fornecedor apresenta melhor desempenho face ao formulado durante o trabalho. O revestimento formulado com a resina A durante o projeto falha na corrosão generalizada e apresenta elevado empolamento junto ao corte. No entanto, a corrosão e delaminação no corte apresentou-se semelhante ao do esmalte enviado pelo fornecedor. Contudo, os resultados não atingem os requisitos pretendidos.

O esmalte formulado com a resina B apresenta resultados insatisfatórios, falhando na totalidade dos parâmetros. Contudo, quando aditivado com o aditivo  $\alpha$ , promotor de aderência, observou-se melhorias significativas na corrosão no corte e na corrosão generalizada. Todavia, os requisitos pretendidos continuaram a não ser cumpridos. O empolamento mantém-se igualmente intenso e ambos apresentaram delaminação junto ao corte. Também se verificou descamação da película nas áreas sem corte.

Em relação ao esmalte C verificou-se um comportamento satisfatório tanto no parâmetro de corrosão generalizada como na corrosão no corte. Apesar de atingir os níveis desejados nestas últimas características, o seu desempenho é comprometido devido à dimensão do empolamento e delaminação que surge junto do corte. Este fenómeno acaba por despoletar o processo de corrosão levando ao aparecimento de ferrugem nas zonas subjacentes ao corte.

Para os esmaltes desenvolvidos com a resina G verificou-se um bom comportamento na corrosão generalizada e na corrosão no corte. O esmalte formulado durante o projeto apresenta melhor comportamento no parâmetro do empolamento face ao enviado pelo fornecedor. A existência deste empolamento, ainda que num grau menor, leva à diminuição do seu desempenho como explicado anteriormente para o caso da resina C, já que empolamento junto do corte desencadeia o fenómeno de corrosão. O valor da delaminação junto ao corte também é superior a 0 intensificando, deste modo, a corrosão.

Em relação aos esmaltes que foram submetidos ao ensaio com inibidores de corrosão foi possível verificar que no caso dos formulados com a resina D os resultados obtidos são insatisfatórios. Estes apresentam elevada corrosão e empolamento, porém em termos de corrosão no corte mostram valores dentro dos requisitos pretendidos. Todos os esmaltes com

esta resina apresentam delaminação no corte e descamação da película. Neste caso, nenhum inibidor de corrosão conseguiu atuar de forma preventiva contra a corrosão. Os esmaltes formulados com a resina E apresentaram valores de corrosão no corte e corrosão generalizada satisfatórios, destacando-se o esmalte que incorpora o aditivo w. O empolamento, por outro lado, no caso do esmalte pós-aditivado com w mostra-se demasiado elevado. No caso do esmalte que incorpora o aditivo x, nota-se um agravamento da corrosão e uma melhoria no empolamento. Por fim o que contém o aditivo y apresenta valores de corrosão e delaminação no corte mais elevados dentro dos três, no entanto, apresenta um grau de empolamento mais baixo face ao esmalte pós-aditivado com w.

O esmalte produzido com a resina H apesar de apresentar um bom comportamento em termos de empolamento, corrosão generalizada e no corte, exhibe um valor muito elevado na delaminação no corte logo ao fim de 170 horas. No provete é possível verificar uma descamação acentuada da película, resultante muito provavelmente da falta de aderência que este revestimento apresenta.

Relativamente ao esmalte correspondente à resina F percebe-se pela análise dos resultados a falha em todos os parâmetros avaliados. O esmalte F ao fim de 30 dias a 50 °C, mostrou um aumento significativo da viscosidade e, como tal, esta formulação mostrou instabilidade. No que diz respeito ao esmalte I verificou-se uma corrosão no corte satisfatória, no entanto, falha na corrosão e no empolamento generalizado. Para além disso é possível através da observação do provete verificar zonas com descamação da película e escorridos de corrosão.

De uma forma geral os esmaltes desenvolvidos com as resinas C, E pós aditivado com w, G e H apresentaram melhores resultados em nevoeiro salino dentro dos sistemas aquosos estudados. O esmalte H pode excluir-se como um resultado promissor já que para além da elevada delaminação também falha em termos de aderência.

Analisando os resultados obtidos dos esmaltes já comercializados facilmente se verifica que os comportamentos não igualaram o desempenho fornecido pelo sistema solvente. Estes esmaltes também não cumprem todos os parâmetros requeridos na norma espanhola mencionada. Comparando os esmaltes fabricados com os equivalentes dos mercados internacionais verificaram-se que existem, no estudo, sistemas de base aquosa que igualam alguns parâmetros, como o grau de corrosão generalizada e corrosão no corte. A principal diferença entre os formulados no projeto e os que já são comercializados está no grau de empolamento, que é significativamente mais baixo nos esmaltes da concorrência. Este aspeto conduz a um melhor comportamento em termos de proteção anticorrosiva. Nestes esmaltes a delaminação no corte assume valores elevados e insatisfatórios.

## 4.5 Caracterização Complementar

Este subcapítulo apresenta os resultados obtidos nos ensaios complementares de caracterização. A discussão destes resultados permite entender quais os esmaltes preparados e estudados que apresentaram, para além das características funcionais, bom desempenho em diversas especificidades.

### 4.5.1 Dureza Pendular Persoz

Os resultados obtidos para este ensaio estão descritos na Tabela 15 e são apresentados os valores obtidos ao fim de 30 dias de cura conforme as especificações anteriormente mencionadas. O valor apresentado corresponde à média de duas leituras. É apresentada a média e o desvio padrão.

**Tabela 15.** Resultados dureza pendular Persoz para os diferentes esmaltes.

Esmalte	Dureza Pendular Persoz (s)	Esmalte	Dureza Pendular Persoz (s)
A	121 ± 2,5	D+x	174 ± 2,3
A*	133 ± 1,8	D+y	167 ± 0,8
B	139 ± 0,8	D+z	170 ± 1,3
B+α	143 ± 1,5	E+w	206 ± 0,3
C	100 ± 0,5	E+x	200 ± 0,8
Esmalte	Dureza Pendular Persoz	Esmalte	Dureza Pendular Persoz
E+y	184 ± 0,5	I	68 ± 0,5
F	183 ± 2,5	Padrão	178 ± 1,8
G	147 ± 0,5	C1	104 ± 1,3
G*	136 ± 2,5	C2	119 ± 0,5
H	108 ± 1,3	C3	121 ± 0,8

Este teste permitiu fazer uma avaliação da dureza dos revestimentos estudados. Os produtos já comercializados apresentam valores inferiores ao padrão de base solvente. Dentro dos sistemas aquosos em estudo destaca-se o esmalte E pós aditivado com w que apresenta uma dureza superior ao padrão. Dentro dos esmaltes com boa proteção anticorrosiva destacou-se também o esmalte formulado com a resina G como tendo uma dureza superior aos esmaltes equivalentes dos mercados internacionais. O esmalte C apesar de bom comportamento anticorrosivo apresentou uma dureza ligeiramente inferior aos esmaltes alvo de comparação.

#### 4.5.2 Resistência à Riscagem

Na Tabela 16 encontram-se descritos os valores obtidos para o ensaio da resistência à riscagem, sendo que os esmaltes foram aplicados em ferro e tiveram um tempo de cura correspondente a 7 dias.

Tabela 16. Resultados da resistência à riscagem para os diferentes esmaltes.

Esmalte	Resistência à riscagem (kg·N)	Esmalte	Resistência à riscagem (kg·N)
A	5,8	D+x	11,2
A*	8,3	D+y	11,2
B	3,4	D+z	11,2
B+α	11,2	E+w	8,8
C	7,8	E+x	10,7
Esmalte	Resistência à riscagem (kg·N)	Esmalte	Resistência à riscagem (kg·N)
E+y	11,2	I	1,9
F	6,8	Padrão	13,7
G	9,3	C1	13,2
G*	8,8	C2	11,7
H	6,3	C3	12,2

Este método é também um ensaio que permite avaliar a dureza do revestimento. Pela análise dos resultados verificou-se que, comparativamente ao padrão, todos os esmaltes de base aquosa apresentaram valores inferiores. Relativamente aos produtos já comercializados observam-se valores obtidos ligeiramente superiores face aos esmaltes desenvolvidos. Dentro dos sistemas aquosos formulados verifica-se um melhor comportamento para D, E e B+α. Neste último verifica-se uma acentuada melhoria, devido ao aditivo promotor de aderência, relativamente ao esmalte em que este não é incorporado. Os restantes revestimentos apresentam valores razoáveis, com exceção do esmalte I, cujo valor é significativamente mais baixo. O esmalte formulado com a resina G aparenta, contudo, uma dureza satisfatória.

#### 4.5.3 Resistência ao Choque

Na Tabela 17 encontram-se descritos os valores obtidos para o ensaio da resistência à riscagem, sendo que os esmaltes foram aplicados em ferro e tiveram um tempo de cura correspondente a 7 dias.

Tabela 17. Resultados da resistência ao choque para os diferentes esmaltes.

Esmalte	Resistência ao choque (cm)		Esmalte	Resistência ao choque (cm)	
	Direto	Inverso		Direto	Inverso
A	3	0	D+x	10	0
A*	6	0	D+y	14	0
B	2	0	D+z	8	0
B+α	8	0	E+w	14	0
C	19	7	E+x	38	40

Esmalte	Resistência ao choque (cm)		Esmalte	Resistência ao choque (cm)	
	Direto	Inverso		Direto	Inverso
E+y	39	19	I	49	31
F	3	0	Padrão	8	0
G	100	80	C1	52	29
G*	95	57	C2	30	7
H	18	3	C3	29	3

O ensaio permitiu retirar conclusões quanto à flexibilidade dos revestimentos. Pela análise dos resultados verificou-se que existem esmaltes de base aquosa que apresentaram melhores resultados face ao padrão de base solvente. Dos esmaltes que apresentaram bons comportamentos nos ensaios que caracterizaram as características funcionais destacam-se a resina G, E pós aditivado com w e C, que apresentam valores mais satisfatórios face ao esmalte padrão de base solvente. O melhor comportamento é verificado para os esmaltes formulados com a resina G, revelando ser um produto com uma elevada flexibilidade da película. Os esmaltes que apresentam valores mais baixos como o A, B e o F mostraram-se esmaltes que fissuravam com impacto.

A resistência ao choque e consequentemente a flexibilidade é uma característica que pode depender  $T_g$  da resina usada na formulação de esmaltes. Uma maior temperatura de transição vítrea pode conduzir a uma diminuição da flexibilidade por parte do revestimento. Analisando os valores das  $T_g$  das resinas, que podem ser consultadas no Anexo 1, podemos concluir que para algumas resinas esta condição é verificada. Contudo, não depende somente deste parâmetro.

#### 4.5.4 Índices de Brancura e Amarelecimento

No presente projeto avaliou-se a evolução dos índices de brancura e amarelecimento dos esmaltes e os resultados podem ser consultados nos gráficos apresentados no Anexo 7. Neste anexo estão apresentados valores referentes ao ensaio realizado com luz solar e na ausência da mesma.

Pela análise dos gráficos verifica-se que os esmaltes que se encontram acima do padrão, no ensaio realizado com exposição solar, são os formulados com a resina B. Também nos esmaltes correspondentes aos já comercializados - (C2 e C3) - verificou-se um ligeiro distanciamento do valor obtido para o sistema solvente. Isto acontece uma vez que para sistemas em que a resina é de origem alquídica a película seca tende a amarelecer. Os esmaltes da concorrência C2 e C3, apesar de possuírem um ligante alquídico, não apresentam valores tão elevados como os esmaltes formulados com a resina B, uma vez que, a resina é alquídica uretanada, que proporciona uma maior resistência ao amarelecimento.

Comparando com os valores obtidos para os ensaios na presença e na ausência de luz, verificaram-se valores superiores de amarelecimento na falta de luminosidade para os sistemas com resinas alquídicas. Este fenómeno pode ser explicado uma vez que as resinas alquídicas tem na sua composição óleos que reagem com a luz solar e, na ausência de luminosidade a reação não ocorre e os revestimentos tendem a amarelecer. Para sistemas acrílicos o amarelecimento é relativamente baixo como se pode verificar pelos gráficos e em contrapartida os índices de brancura são elevados como seria expectável.

#### 4.5.5 Brilho

A avaliação do brilho neste trabalho efetuou-se com medições ao longo do tempo, no entanto, as variações do mesmo não se mostram significativas para os diferentes esmaltes. Apresenta-se somente descrito na Tabela 18 os brilhos referentes à análise após 24 horas de secagem a 60°. São apresentados a média das três leituras efetuadas e o respetivo desvio padrão.

Tabela 18. Resultados medição de brilho a 60°.

Esmalte	Brilho (60°)	Esmalte	Brilho (60°)
A	88,7 ± 0,2	D+x	69,5 ± 0,6
A*	86,1 ± 0,1	D+y	67,1 ± 2,4
B	85,8 ± 0,5	D+z	72,0 ± 0,1
B+α	84,2 ± 0,7	E+w	82,5 ± 0,1
C	57,6 ± 0,1	E+x	80,1 ± 0,3
Esmalte	Brilho (60°)	Esmalte	Brilho (60°)
E+y	81,3 ± 0,1	I	59,6 ± 1,1
F	14,6 ± 0,1	Padrão	84,8 ± 0,1
G	92,8 ± 0,1	C1	81,5 ± 0,9
G*	89,5 ± 0,8	C2	77,0 ± 0,4
H	66,8 ± 0,6	C3	78,8 ± 0,3

Neste projeto pretendia-se que o brilho do esmalte desenvolvido fosse brilhante. A leitura a 60° é a indicada para a avaliação de esmaltes brilhantes e satinados. O brilho de 85° não é aqui apresentado já que avalia revestimentos mate.

Comparativamente com o padrão observou-se que os sistemas aquosos que mostraram um comportamento superior foram os esmaltes desenvolvidos com a resina A, B e G. Destaca-se o esmalte G pelo elevado valor de brilho que apresentou, sendo o melhor comportamento verificado face ao padrão de base solvente e aos esmaltes equivalentes já comercializados. Apesar de bons comportamentos nos ensaios das caracterizações funcionais, o esmalte C e H apresentam níveis de brilho inferiores aos requeridos. Os esmaltes já comercializados possuem brilhos inferiores ao padrão de base solvente.

#### 4.5.6 Secagens

Os diferentes valores de secagens para os esmaltes estudados apresentam-se resumidos na Tabela 19.

Tabela 19. Resultados das diferentes secagens dos esmaltes em estudo.

Esmalte	Superficial (min)	Endurecimento (min)	Profundidade (min)
A	30	40	40
A*	30	40	40
B	30	60	115
B+α	30	60	120
C	30	80	80
D+x	30	40	40
D+y	30	40	40
D+z	30	40	40
E+w	15	30	50
E+x	20	50	50
E+y	20	50	50
F	30	50	50
G	30	50	70
G*	30	50	70
H	20	50	50
I	30	60	60
Padrão	120	220	360
C1	30	50	50
C2	130	330	400
C3	130	330	400

Os esmaltes aquosos acrílicos de uma forma geral apresentaram tempos de secagem mais baixos. Pelo contrário os sistemas aquosos com ligantes alquídicos exibiram tempos de secagem superiores. As resinas alquídicas secam por oxidação sendo esta reação com o ar caracterizada por ser um processo lento. Isto conduz a um tempo de secagem mais longo comparativamente a um sistema desenvolvido com resina acrílica. Nestes casos é comum incorporar-se aditivos secantes, como efetuado no caso dos esmaltes formulados com a resina B.

Uma das vantagens dos sistemas aquosos face aos esmaltes com solventes orgânicos está na diminuição do tempo de secagem, condição que é comprovada neste ensaio. A água evapora mais rapidamente que os solventes utilizados na formulação de muitos revestimentos. Globalmente os esmaltes formulados no projeto apresentam melhores tempos de secagem tanto face ao sistema solvente como também perante os produtos já comercializados.

## 5 Conclusões

A presente dissertação teve como principal objetivo o estudo e pesquisa de novas resinas e formulações existentes no mercado para o desenvolvimento de um esmalte DTM aquoso. Pretendia-se obter um esmalte capaz de fornecer boa proteção anticorrosiva e boa aderência às superfícies metálicas. No final do presente projeto foi possível averiguar comparativamente quais as melhores soluções atuais para se desenvolver o esmalte aquoso supramencionado.

No decorrer do projeto avaliaram-se nove resinas que apresentavam ter características capazes de atingir o desempenho pretendido. Para efeitos de comparação analisaram-se três produtos já comercializados com o objetivo de compreender o desempenho oferecido no mercado em que a CIN opera. Para além disso, realizou-se também, a comparação com o produto equivalente de base solvente atualmente produzido na CIN.

Conclui-se que tanto os esmaltes aquosos preparados e estudados, como os esmaltes da concorrência não cumprem os requisitos exigidos em nevoeiro salino na norma UNE 48316: 2014 para esmaltes decorativos de proteção anticorrosiva de elevado desempenho. Por outro lado, o esmalte de base solvente tido como padrão cumpre com a referida norma. O cumprimento desta norma é um requisito necessário para a comercialização no mercado espanhol.

Dentro dos sistemas aquosos produzidos e estudados a resina que apresentou melhor comportamento na globalidade dos ensaios foi a G. Demonstrou não só bons comportamentos em termos de aderência e proteção anticorrosiva como também se verificaram níveis elevados de brilho, excelente flexibilidade e boa dureza. Em nevoeiro salino o seu desempenho foi satisfatório apresentado valores de corrosão no corte relativamente baixos. No entanto, o grau de empolamento e delaminação junto ao corte apresentaram valores insatisfatórios, superiores a 0.

Os esmaltes formulados com as resinas B, D, F e I falharam no ensaio de nevoeiro salino e, como tal, não mostraram ser boas opções na formulação de esmaltes DTM. Para além disso, os esmaltes B e I apresentaram má aderência. No teste de aderência de quadrícula também falharam os esmaltes A e H, no entanto, estes apresentam parâmetros satisfatórios no ensaio de nevoeiro salino, excetuando o grau de empolamento da película e a delaminação no corte. Os esmaltes C e E pós aditivado com w apesar de terem apresentado resultados satisfatórios em nevoeiro salino, como a corrosão no corte, mostraram também graus de empolamento elevado. No esmalte C verificou-se um nível de brilho inferior ao pretendido. No esmalte formulado com a resina E verifica-se um grau de empolamento generalizado elevado resultando consequentemente no aumento da corrosão generalizada. Todos os esmaltes aquosos estudados apresentaram uma permeabilidade à água elevada e insatisfatória.

Um passo futuro no trabalho seria otimização de formulações dos esmaltes que evidenciaram bons comportamentos, mas que padeceram de falhas nos ensaios realizados. Globalmente, os esmaltes desenvolvidos com a resina C, E pós-aditivado com w e G apresentaram comportamentos satisfatórios relativamente à corrosão. Estes esmaltes apresentaram níveis de empolamento e delaminação no corte elevados nos ensaios de caracterização funcional. Para diminuir o empolamento, que revela uma elevada permeabilidade à água, devem ser estudadas formas de diminuir esta permeabilidade da película. Este decréscimo deve englobar uma otimização da formulação com a adição de cargas e pigmentos anticorrosivos que proporcionem um aumento do efeito barreira do revestimento. No entanto, o aumento de cargas e pigmentos pode conduzir a uma diminuição do brilho, por isso, é necessário encontrar um comprometimento entre os vários constituintes. Para a diminuição da delaminação no corte poderiam ser testados novos inibidores de corrosão e/ou promotores de aderência nestes esmaltes. Uma vez que o empolamento é uma das principais degradações observadas seria interessante realizar ensaios para determinar a permeabilidade da água nas películas secas dos esmaltes em estudo.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo desta dissertação foi a pesquisa de novas matérias-primas disponíveis no mercado, sobretudo resinas, para o desenvolvimento de um esmalte de base aquosa para aplicação direta ao metal. Os esmaltes requeriam um bom comportamento em termos de proteção anticorrosiva, de aderência e especificações que conseguissem satisfazer o desempenho elevado e típico de um esmalte DTM. Para efeitos de melhor comparação também foram caracterizados esmaltes da concorrência bem com o esmalte de base solvente produzido pela CIN.

Foram estudadas diferentes resinas e, dentro das formulações estudadas, também se investigou o comportamento de diferentes aditivos pós-adicionados. O objetivo era perceber que matérias-primas e sistemas apresentavam melhor desempenho. Apesar de nem todos os esmaltes apresentarem um bom comportamento, este trabalho permitiu encontrar alguns sistemas de base aquosa que possuem desempenhos relativamente semelhantes aos já comercializados internacionalmente. Para todos os esmaltes foram realizados estudos e caracterizações a fim de determinar quais poderiam contribuir para o desenvolvimento de um esmalte DTM aquoso e futuro seguimento da investigação.

### 6.2 Limitações na Execução do Trabalho

O facto de o projeto se encontrar numa fase inicial de investigação levou ao aparecimento de limitações. A principal consistiu na demora da entrega de matérias-primas no início do projeto, desencadeando um atraso do trabalho experimental. O tempo de desenvolvimento do projeto também constitui uma limitação já que não foi possível realizar otimizações das formulações dos esmaltes que apresentaram resultados promissores.

### 6.3 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido no decorrer desta dissertação permitiu identificar novas resinas que permitem o desenvolvimento de um esmalte DTM mais sustentável e com melhorias para a saúde humana. Foi possível fabricar, caracterizar e identificar quais as resinas com melhor desempenho para uma futura continuação da investigação e desenvolvimento do esmalte DTM aquoso. Esta circunstância coloca a CIN na linha da frente do mercado nacional, já que não existem empresas do setor que produzam um produto semelhante.

Em termos pessoais foi possível, com este projeto, aprofundar os conhecimentos não só sobre a formulação e caracterização de tintas, mas também na área de proteção anticorrosiva. O contacto com o mundo empresarial e/ou industrial na área de engenharia química contribuiu a nível académico para uma formação mais completa e sólida.

## 7 Referências

- [1] CEPE Technical Committee Decorative Paints, “A redução de Cov's nas tintas decorativas,” Conseil Européen de l'Industrie des Peintures, des Encres d'Imprimerie et des Couleurs d'Art, Bruxelas.
- [2] Diretiva 2004/42/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de abril de 2004 - *Limitação das emissões de COV's resultantes da utilização de solventes orgânicos em determinadas tintas e vernizes.*
- [3] CIN- Corporação Industrial do Norte, S.A, “*Perfil de um Líder Ibérico*”, Disponível: [www.cin.pt/portal/](http://www.cin.pt/portal/) [Acedido em 13 outubro 2017].
- [4] IPQ- Instituto Português da Qualidade, “*Norma Portuguesa NP EN ISO 4618:2012- Termos e definições*”, 2012.
- [5] J. L. Nogueira, *Noções Básicas de tintas e Vernizes*, vol. I, A. A. R. C. e. Polímeros, Ed., Porto.
- [6] S. Carvalho e J. L. Nogueira, “*As características das tintas e as características dos polímeros com que são formuladas*”, Sociedade Portuguesa da Química , dezembro 2004.
- [7] R. Lewarchick, “*Acrylic Resin Fundamentals*”, 22 abril 2016. Disponível: [www.ulprospector.com/pt/eu/Coatings/Detail/](http://www.ulprospector.com/pt/eu/Coatings/Detail/) [Acedido em Outubro 2017].
- [8] R. Lewarchick, “*Basics of Alkyd Resin Technology*”, 4 março 2016. Disponível: [www.ulprospector.com/en/na/Coatings/Detail/](http://www.ulprospector.com/en/na/Coatings/Detail/) . [Acedido em novembro de 2017].
- [9] V. Gentil, *Corrosão*, 4ª ed., 2003.
- [10] R. A. B. E.E. Stansbury, *Fundamentals of electrochemical corrosion*, ASM International , 2000.
- [11] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas e D. A. Wicks, *Organic Coatings: Science and Technology*, Third ed., John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [12] Novák, P., *Anodic Protection*, Sherir's Corrosion, 2010.
- [13] Pedferri, P., *Cathodic protection and cathodic prevention*, Construction and Building Materials.
- [14] J. Bieleman, *Additives for Coatings*, Wiley-VCH, 2000.

- [15] D. Tarjan, S. Grubjesic, A. Toussaint e A. Gichuchi, “*The dispersant effect, corrosion control with aqueous DTM coatings*”.
- [16] D. Packham, *Handbook of adhesion*, John Wiley & Sons, 2005.
- [17] A. Toussaint, S. Wiley, M. Bauer, S. Grubjesic e D. Tarjan, “*The impact of organic corrosion inhibitors on the wetting properties of coatings*”.
- [18] Hiemenz, Paul C., *Principles of colloid and surface chemistry*, 3rd ed., 1997.
- [19] T. C. Diamantino, “*Corrosividade Atmosférica*”, LNEG-Laboratório Nacional de Energia e Geologia; LMR-Laboratório de Materiais e Revestimentos, Aveiro, 2016.
- [20] E. V. Pereira, “*Proteção de estruturas metálicas*”, Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- [21] V. Mannari e C. J. Patel, *Understanding Coatings Raw Materials*, Vincentz Network GmbH & Co., 2015.
- [22] Milazzo, G., Caroli, S., and Sharma, V.K., *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley, Chichester, 1978.

## Anexo 1 Características das Resinas

Tabela A1.1. Principais características das resinas em estudo.

Resina	Natureza	Conteúdo em sólidos (%)	Temperatura de transição vítrea - $T_g$ (°C)
A	Estireno-Acrílica	50	52
B	Acrílica alquídica modificada	43,5-46,5	27
C	Acrílica	50-51	a)
D	Acrílica	39-41	50
E	Estireno-Acrílica	42	a)
F	Acrílica	46	46
G	Estireno-Acrílica	50	a)
H	Veova Copolímero Acrílico	46,0	33
I <sup>3</sup>	Acrílica	-	-

<sup>3</sup> Resina experimental- sem informações.

a) Informação indisponível

## Anexo 2 Caracterização e otimização

Durante e após o fabrico os esmaltes alvo de estudo são submetidos a um conjunto de ensaios iniciais que ajudam na otimização da formulação. De seguida são apresentados sucintamente os mais importantes.

### ***Aspetto da película***

Este é um ensaio que consiste na aplicação do esmalte em vidro e onde se avalia a olho nu o aspeto da película e no qual se pretende avaliar numa fase inicial se o esmalte apresenta anomalias significativas. No presente projeto era de esperar uma película livre de partículas, sem fissuras e com poder de cobertura.

### ***Grau de dispersão***

O grau de dispersão é um teste que se realiza para determinar o grau de moagem ou dispersão dos esmaltes. Usa-se uma régua graduada, designada por régua de *Hegman*. Coloca-se uma amostra na extremidade mais profunda da régua e depois com a rasoura em contato com a régua arrasta-se a uma velocidade constante de modo a que toda a régua fique preenchida. De seguida, analisa-se a partir da espessura do sulco, expressa em micrómetros, se existem evidências de partículas. Para o esmalte em estudo era de esperar um comportamento entre os 6 e os 7 *hegman*.

### ***Viscosidade de Stormer***

A viscosidade Stormer é um ensaio que se realiza para medir a viscosidade, usando um viscosímetro Stormer. Este viscosímetro é digital e consiste num mecanismo que aciona uma haste com duas pás em aço inoxidável, permitindo a leitura direta em unidades. Para realizar este ensaio recolhe-se uma amostra do produto em estudo, agita-se de forma a não deixar ar e coloca-se imediatamente o recipiente na plataforma do viscosímetro, de modo a que as pás fiquem imersas no produto até a marca gravada. Liga-se o aparelho, deixa-se estabilizar e regista-se o valor.

De acordo com os resultados obtidos nestes ensaios são feitos ajustes nas formulações e no modo operativo de modo a que se obtenha os parâmetros mínimos requeridos para o estudo e caracterização do esmalte. As principais otimizações realizadas foram:

- ajuste de espessante para atingir viscosidades aceitáveis;
- ajuste de dispersante para obter grau de dispersão ou moagem satisfatório;
- alterações no modo operativo;
- ajuste de percentagem de coalescentes, anti-espuma, entre outros.

### ***Opacidade seca***

É um método de comparação das razões de contraste apresentadas por películas de produtos de pintura de cor branca ou de cores claras, secas à temperatura ambiente e aplicadas com uma espessura de película húmida uniforme sob suportes negros e brancos. Após secagem é efetuada a leitura da razão em percentagens recorrendo ao espectrofotómetro. A razão de contraste é a razão entre a refletância numa película de produto de pintura aplicado, sob as condições supramencionadas, na parte preta e a refletância na superfície branca.

## Anexo 3 Avaliação do grau de empolamento

O empolamento pode ser avaliado segundo os critérios apresentados na tabela A2.1 que avalia a quantidade ou intensidade do empolamento e a dimensão dos mesmos. Foi adotado um critério uniforme para a designação da intensidade dos defeitos, numa escala numérica de 0 a 5, em que 0 significa a ausência de alterações e o 5 associa-se a defeitos graves. Os valores intermédios são definidos de maneira a permitirem uma diferenciação ótima dentro da classificação completa. A avaliação da dimensão dos defeitos é realizada segundo os mesmos valores limites sendo, neste caso precedidos da letra “S”. A título de exemplo, no caso de uma superfície que apresente empolamentos, em pouca quantidade (poucos defeitos, mas já com significado) e visíveis a olho nu, deverá ser avaliado da seguinte forma: Grau de empolamento 2 (S2). A avaliação do grau de empolamento segue a norma NP EN ISO 4628-2.

**Tabela A3.1.** Avaliação do grau de empolamento

Intensidade	Classificação	Dimensão	Classificação
Nenhuma	0	Nenhuma	S0
Escassa	1	Visíveis a uma ampliação 1×10	S1
Pouca	2	Visíveis	S2
Média	3	Até 0,5 mm	S3
Média-Alta	4	0,5-5 mm	S4
Alta	5	>5 mm	S5

## Anexo 4 Viscosidade e pH

Tabela A4.1. Resultados obtidos para os parâmetros de viscosidade e pH dos esmaltes estudados.

Esmalte	pH	Viscosidade de Stormer (KU)
A	9,0	86
A*	8,8	86
B	8,8	84
B+α	8,8	84
C	9,2	82
D+x	9,0	95
D+y	9,0	85
D+z	9,0	85
E+w	9,2	67
E+x	9,2	78
E+y	9,2	67
F	8,7	114
G	8,9	72
H	8,0	98
I	9,1	71
C1	8,5	96
C2	8,6	137
C3	8,8	141

## Anexo 5 Resultados Câmara de Condensação

Neste anexo são apresentados os registos fotográficos relativos aos resultados obtidos no ensaio de câmara de condensação.



Esmalte A após 170 horas em câmara de condensação

Esmalte A\* após 170 horas em câmara de condensação

**Figura A5.1.** Resultados câmara de condensação para os esmaltes formulados com a resina A.



Esmalte B após 170 horas em câmara de condensação

Esmalte B+α após 170 horas em câmara de condensação

**Figura A5.2.** Resultados câmara de condensação para os esmaltes formulados com a resina B.



Esmalte C após 170 horas em câmara de condensação

**Figura A5.3.** Resultados câmara de condensação para o esmalte formulado com a resina C.



Esmalte F após 170 horas em câmara de condensação

**Figura A5.4.** Resultados câmara de condensação para o esmalte formulado com a resina F.



Esmalte D+x após 170 horas em câmara de condensação



Esmalte D+y após 170 horas em câmara de condensação



Esmalte D+z após 170 horas em câmara de condensação

**Figura A5.5.** Resultados câmara de condensação para os esmaltes formulados com a resina D.

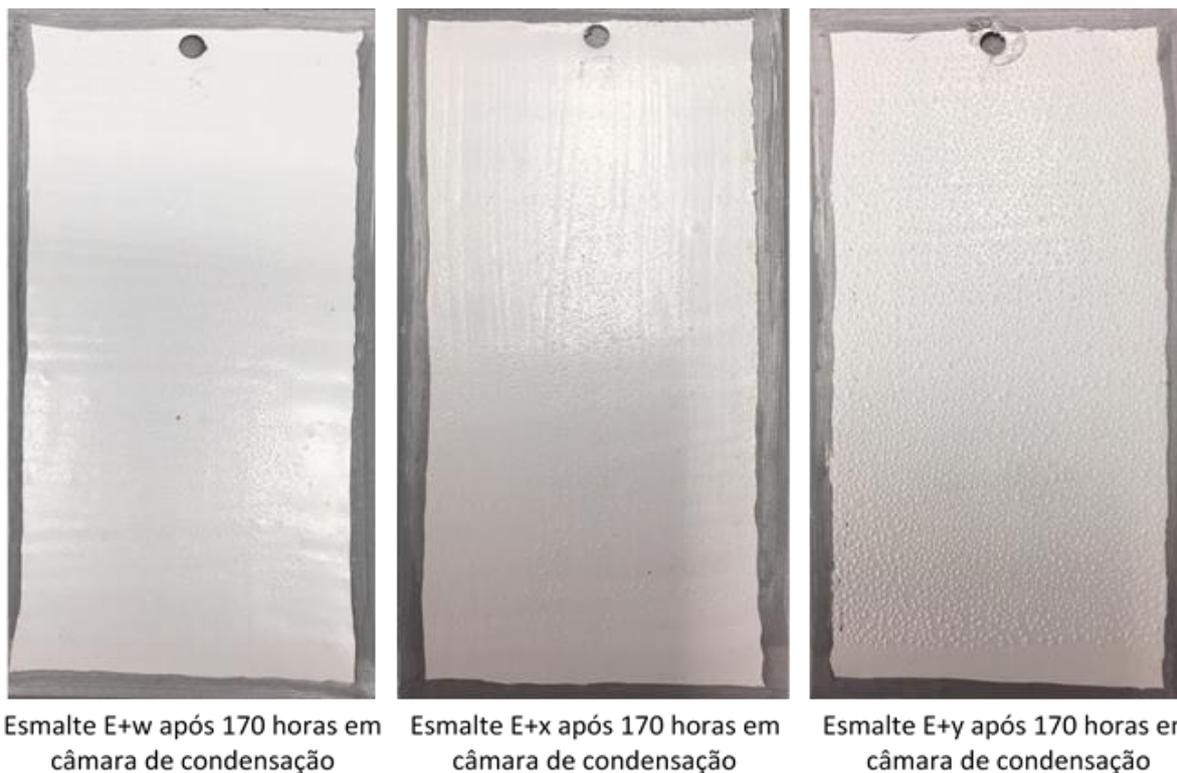


Figura A5.6. Resultados câmara de condensação para os esmaltes formulados com a resina E.

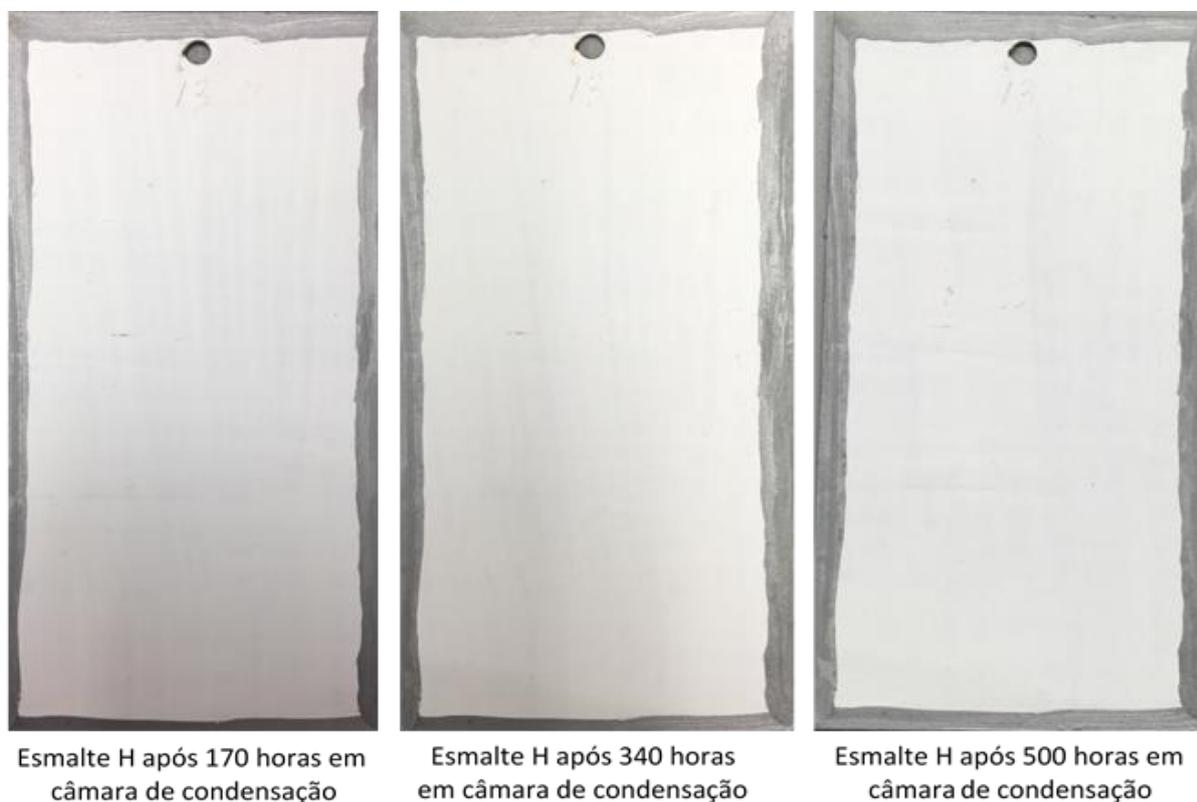
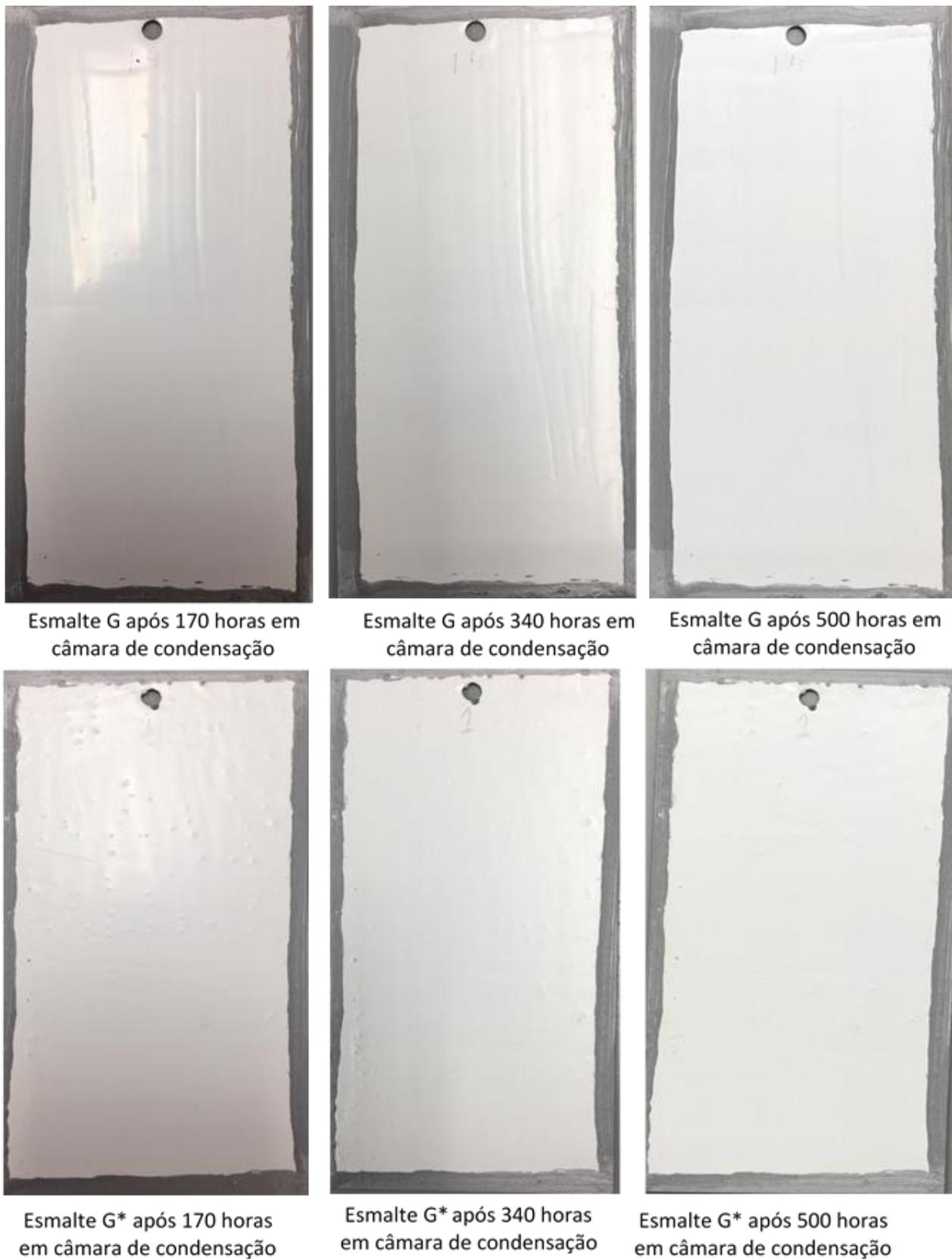


Figura A5.7. Resultados câmara de condensação para o esmalte formulado com a resina H.



**Figura A5.8.** Resultados câmara de condensação para os esmaltes formulados com a resina G.

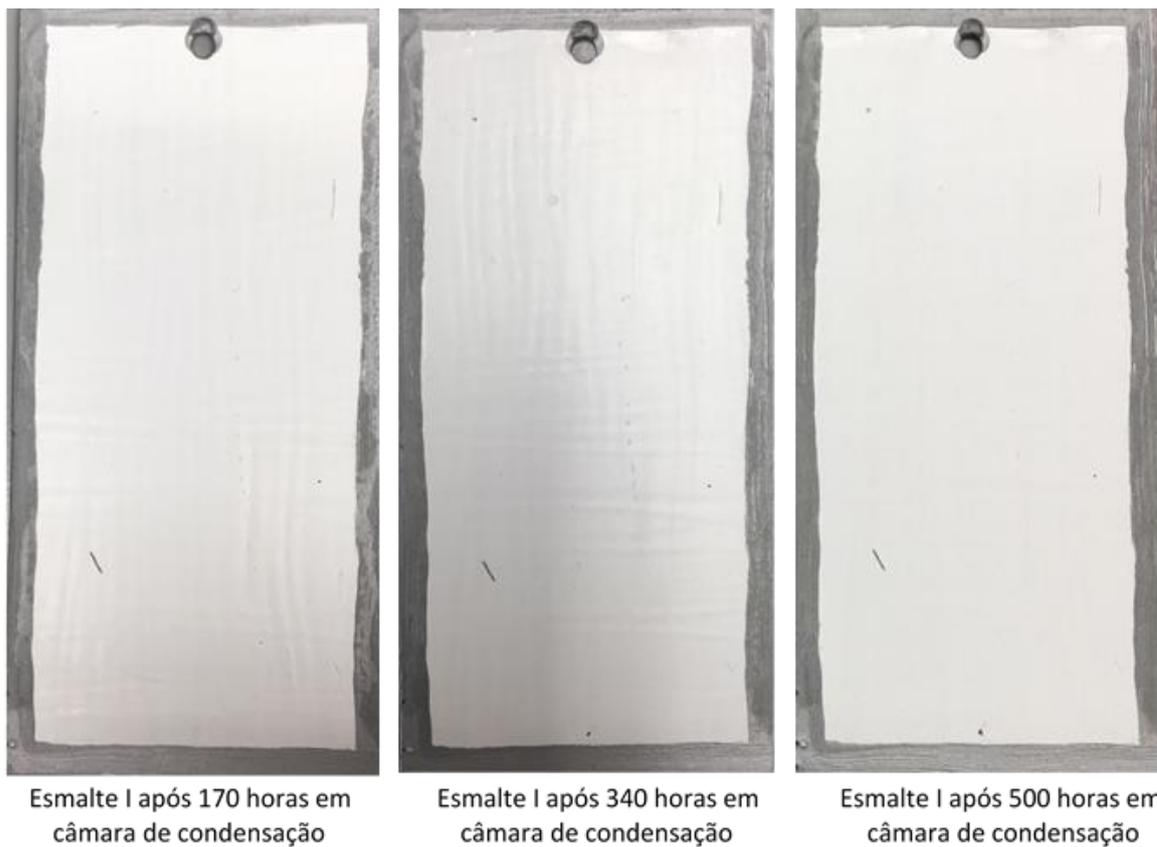


Figura A5.9. Resultados câmara de condensação para o esmalte formulado com a resina I.

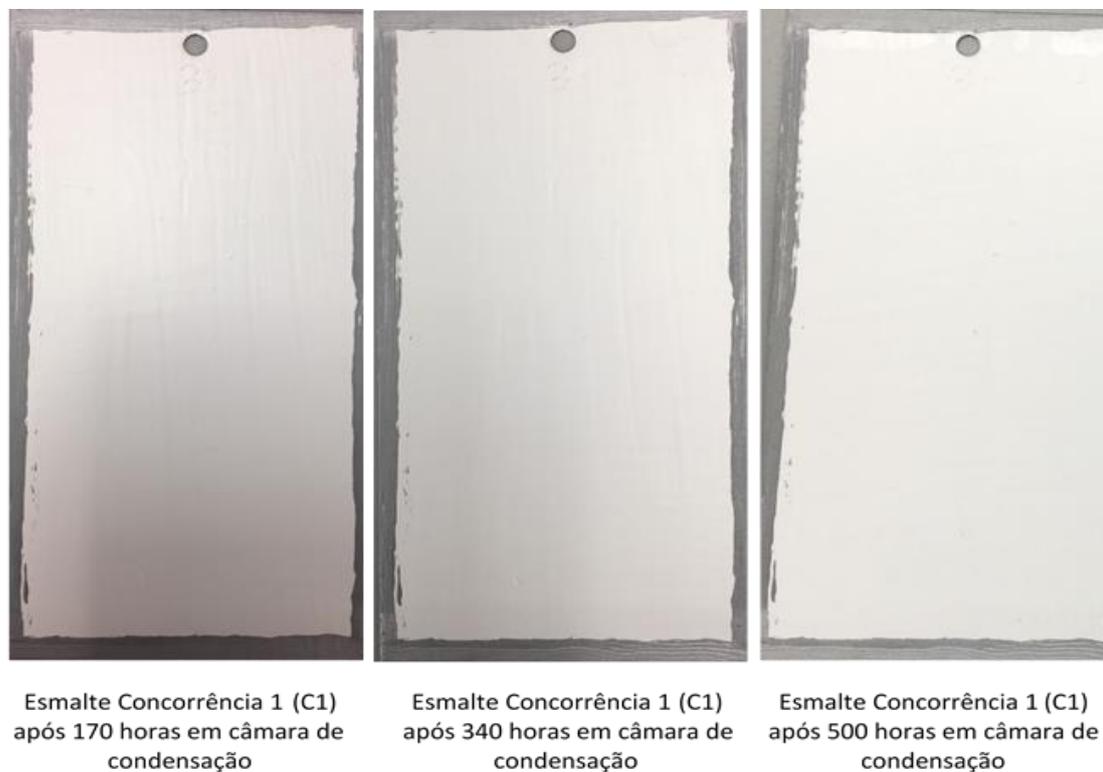


Figura A5.10. Resultados câmara de condensação para o esmalte da concorrência 1 (C1).



Esmalte Concorrência 2 (C2)  
após 170 horas em câmara de  
condensação

**Figura A5.11.** Resultados câmara de condensação para o esmalte da concorrência 2 (C2).



Esmalte Concorrência 3 (C3)  
após 170 horas em câmara de  
condensação

**Figura A5.12.** Resultados câmara de condensação para o esmalte da concorrência 3 (C3).

## Anexo 6 Resultados Nevoeiro Salino

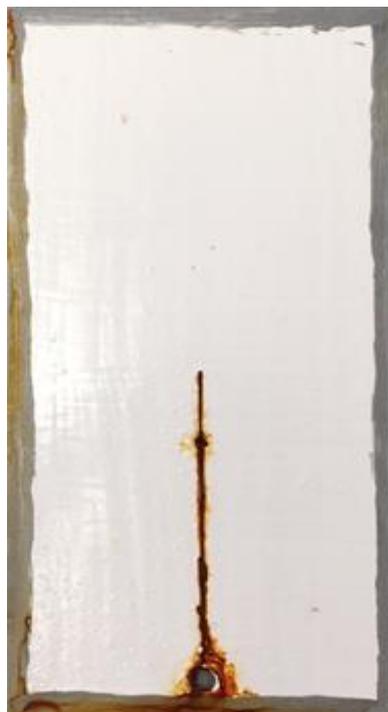
Neste anexo são apresentados os registos fotográficos relativos aos resultados obtidos no ensaio de nevoeiro salino.



Esmalte A após 170 horas  
em nevoeiro salino



Esmalte A após 240 horas  
em nevoeiro salino



Esmalte A\* após 170  
horas em nevoeiro salino



Esmalte A\* após 240  
horas em nevoeiro salino

**Figura A6.1.** Resultados nevoeiro salino para os esmaltes formulados com a resina A.



Figura A6.2. Resultados nevoeiro salino para os esmaltes formulados com a resina B.

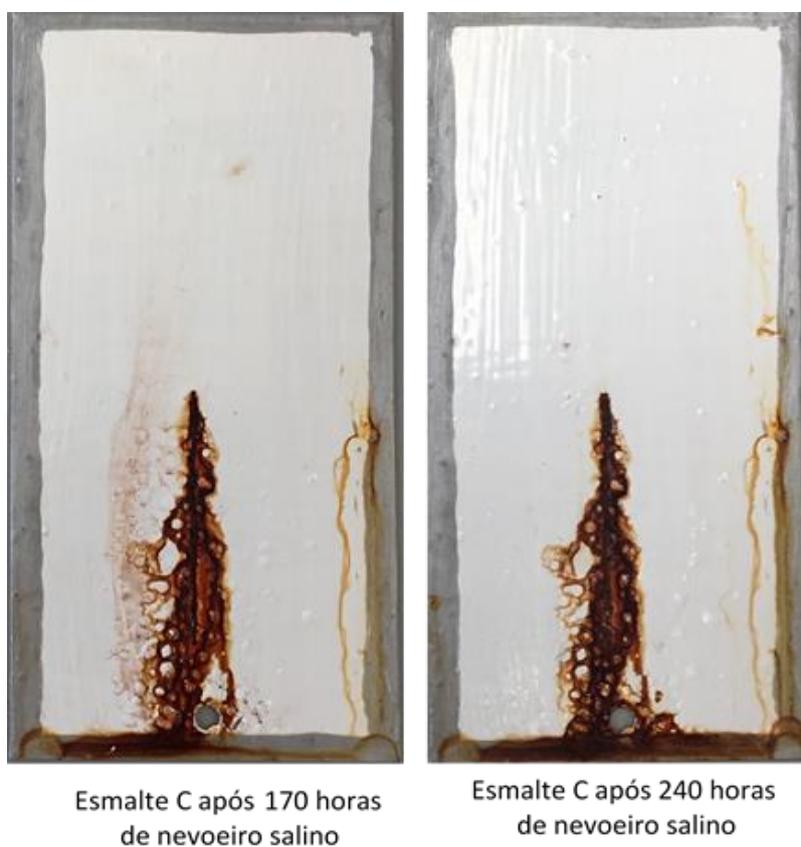


Figura A6.3. Resultados nevoeiro salino para os esmaltes formulados com a resina C.



Figura A6.4. Resultados nevoeiro salino para os esmaltes formulados com a resina D.



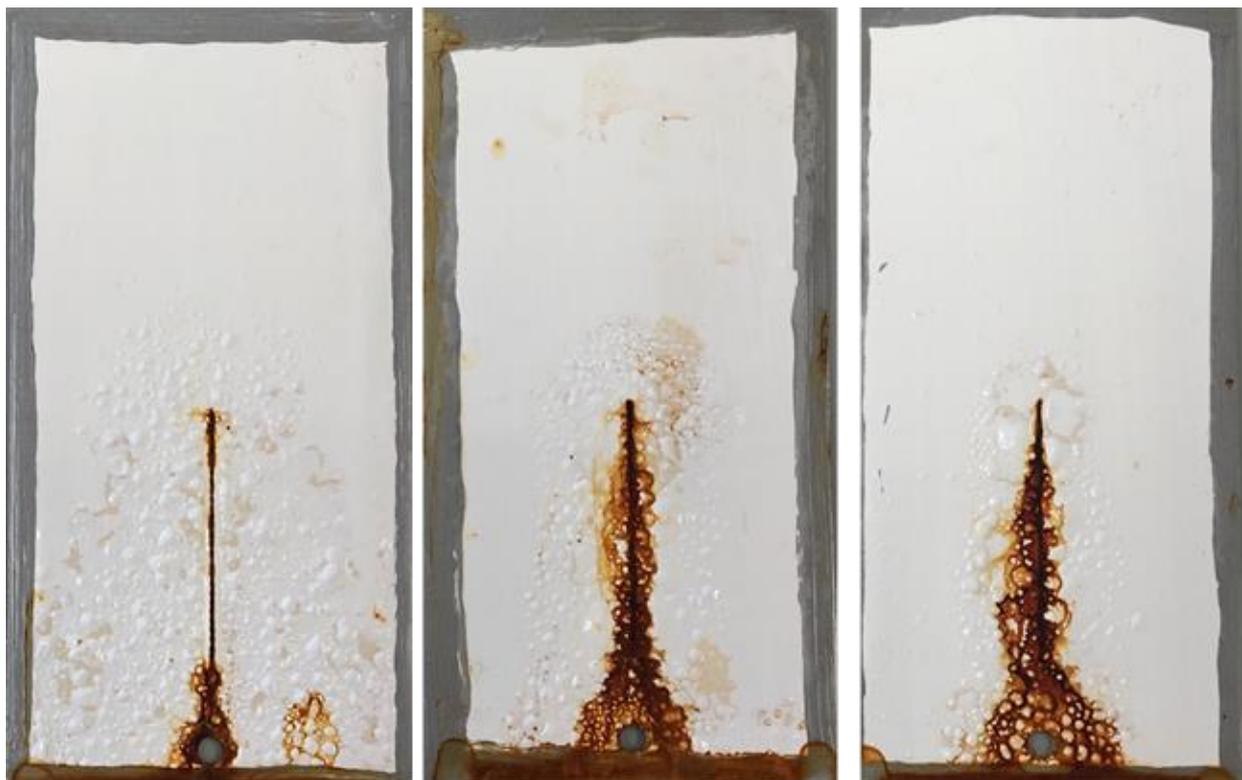
Esmalte F após 170 horas em nevoeiro salino

Figura A6.5. Resultados nevoeiro salino para o esmalte formulado com a resina F.



Esmalte H após 170 horas em nevoeiro salino

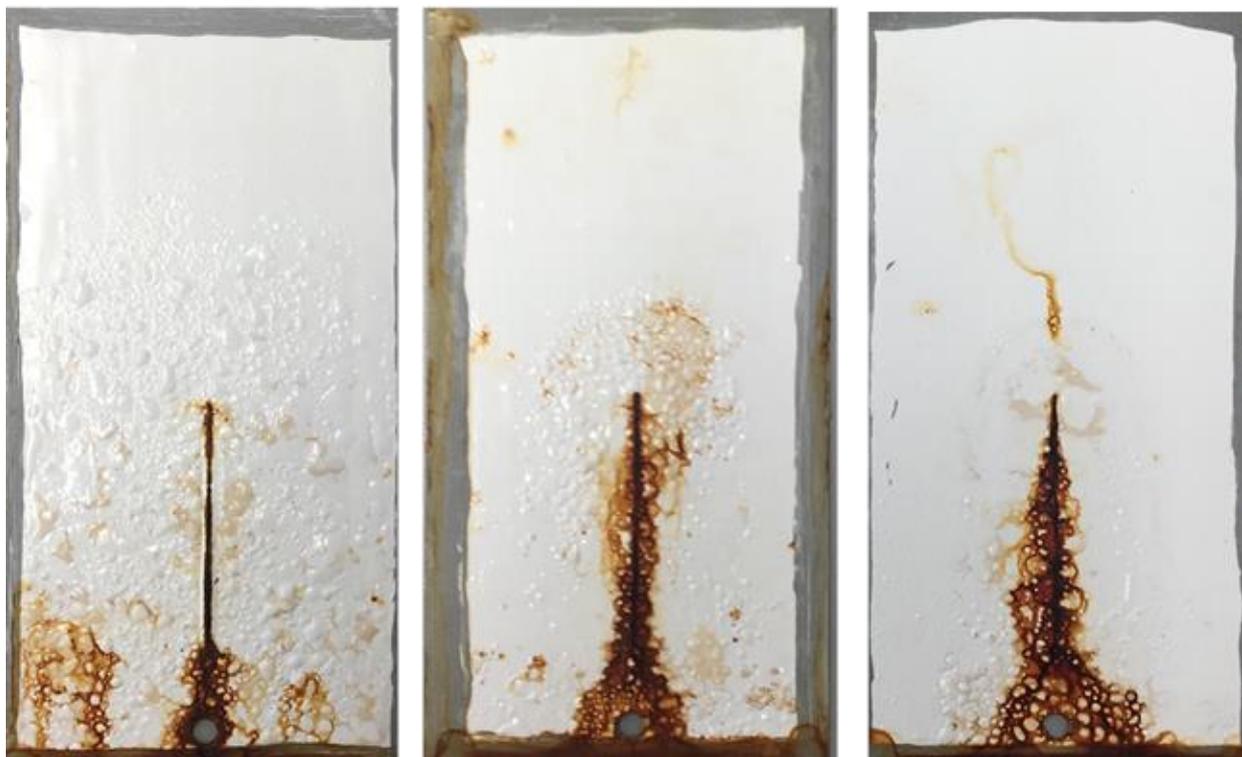
Figura A6.6. Resultados nevoeiro salino para o esmalte formulado com a resina H.



Esmalte E+w após 170 horas em nevoeiro salino

Esmalte E+x após 170 horas em nevoeiro salino

Esmalte E+y após 170 horas em nevoeiro salino



Esmalte E+w após 240 horas em nevoeiro salino

Esmalte E+x após 240 horas em nevoeiro salino

Esmalte E+y após 240 horas em nevoeiro salino

Figura A6.7. Resultados nevoeiro salino para os esmaltes formulados com a resina E.



Esmalte G após 170 horas em nevoeiro salino



Esmalte G após 240 horas em nevoeiro salino



Esmalte G\* após 170 horas em nevoeiro salino



Esmalte G\* após 240 horas em nevoeiro salino

Figura A6.8. Resultados nevoeiro salino para os esmaltes formulados com a resina G.

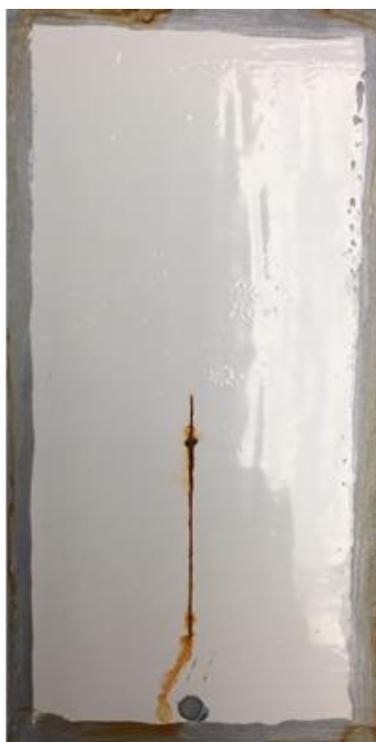


Esmalte I após 170 horas  
em nevoeiro salino.

**Figura A6.9.** Resultados nevoeiro salino para o esmalte formulados com a resina I.



Esmalte Padrão após 170  
horas em nevoeiro salino.



Esmalte Padrão após 240  
horas em nevoeiro salino.

**Figura A6.10.** Resultados nevoeiro salino para o esmalte padrão de base solvente.



Esmalte Concorrência 1 após 170 horas em nevoeiro salino.



Esmalte Concorrência 1 após 240 horas em nevoeiro salino.

**Figura A6.11.** Resultados nevoeiro salino para o esmalte da Concorrência 1 (C1).

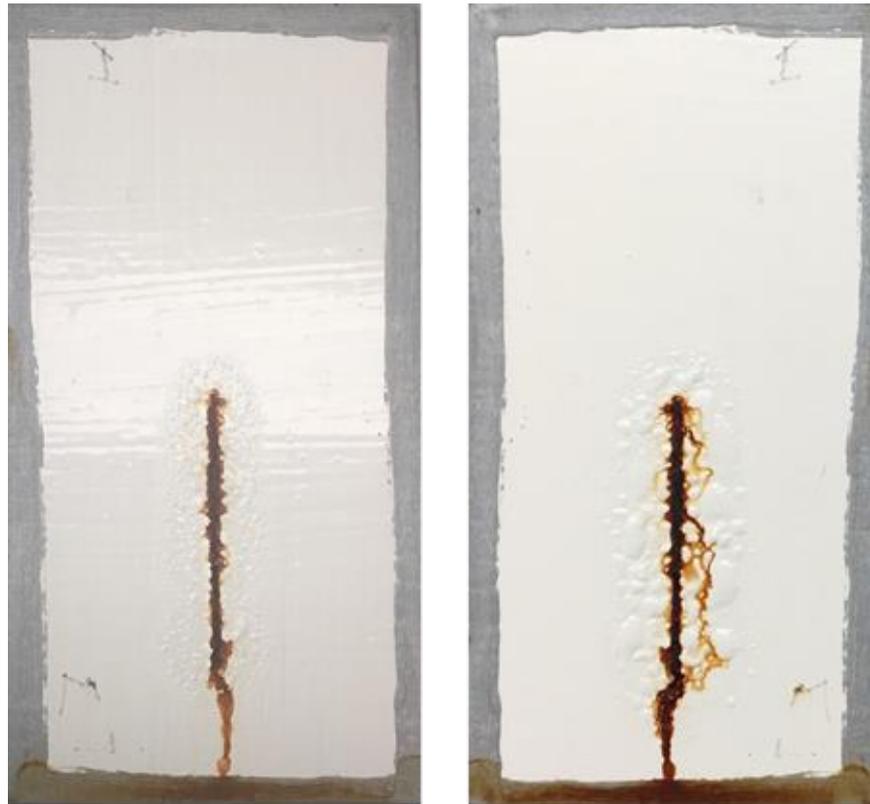


Esmalte Concorrência 2 após 170 horas em nevoeiro salino.



Esmalte Concorrência 2 após 240 horas em nevoeiro salino.

**Figura A6.12.** Resultados nevoeiro salino para o esmalte da Concorrência 2 (C2).



Esmalte Concorrência 3 após  
170 horas em nevoeiro salino.

Esmalte Concorrência 3 após  
240 horas em nevoeiro salino.

**Figura A6.13.** Resultados nevoeiro salino para o esmalte da Concorrência 3 (C3).

## Anexo 7 Opacidade seca

Tabela A7.1. Resultados obtidos para os valores de opacidade seca dos esmaltes estudados.

<b>Esmalte</b>	<b>Opacidade</b>
A	92,09 ± 0,09
A*	92,85 ± 0,34
B	94,28 ± 0,04
B+α	94,78 ± 0,24
C	94,90 ± 0,76
D+x	90,57 ± 0,31
D+y	93,23 ± 0,46
D+z	92,51 ± 0,30
E+w	92,67 ± 0,09
E+x	91,77 ± 1,14
E+y	92,73 ± 0,41
F	89,92 ± 0,71
G	92,10 ± 0,35
G*	93,22 ± 0,22
H	91,76 ± 0,08
I	90,98 ± 0,12
<b>Padrão</b>	<b>95,00 ± 0,45</b>
C1	94,37 ± 0,59
C2	91,34 ± 0,13
C3	89,55 ± 0,48

## Anexo 8 Gráficos índices de brancura e amarelecimento.

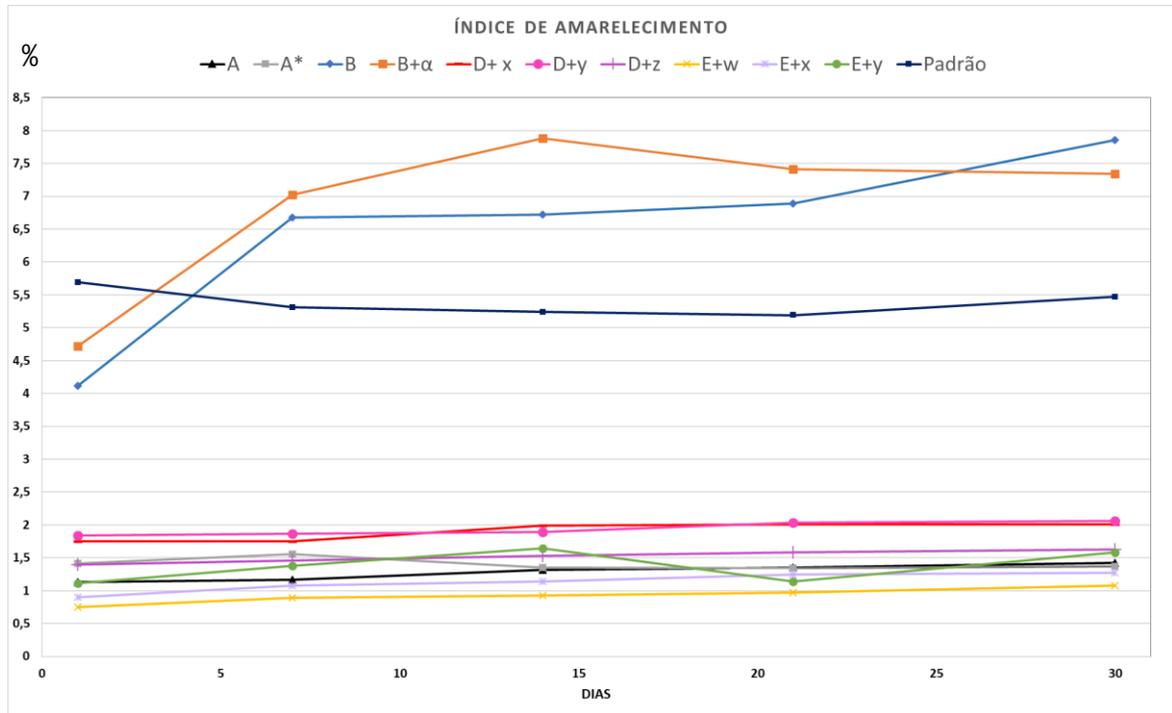


Gráfico A8.1 a. Variação do índice de amarelecimento com exposição à luz natural, ao longo do tempo.

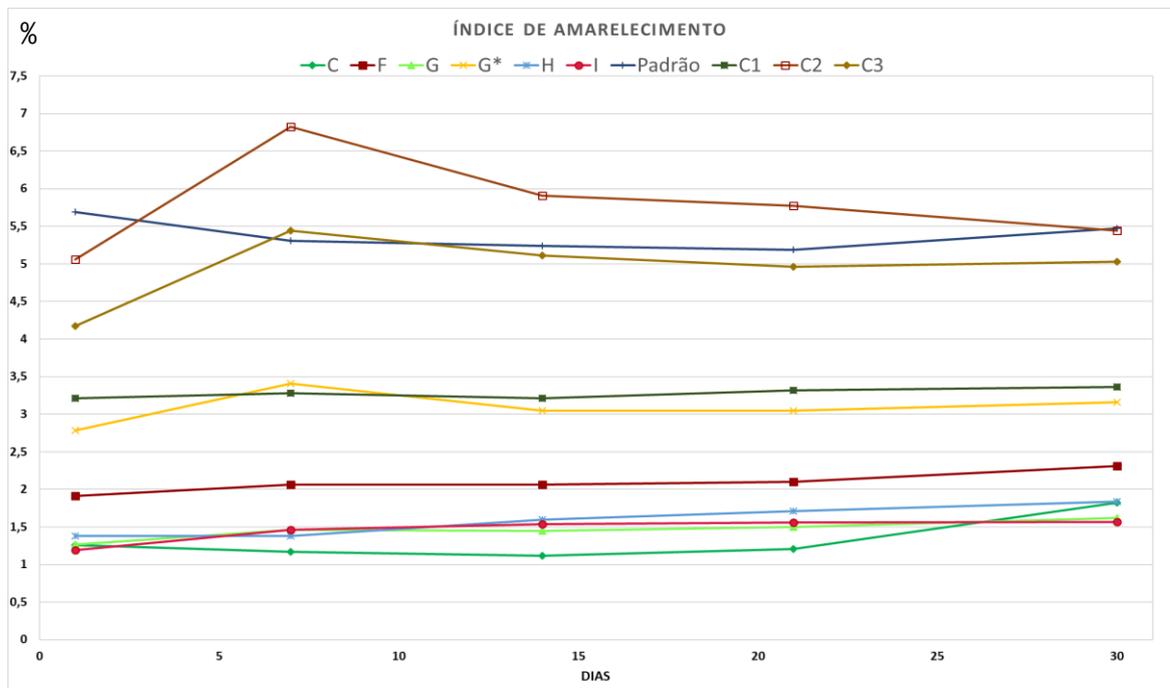


Gráfico A8.1 b. Variação do índice de amarelecimento com exposição à luz natural, ao longo do tempo.

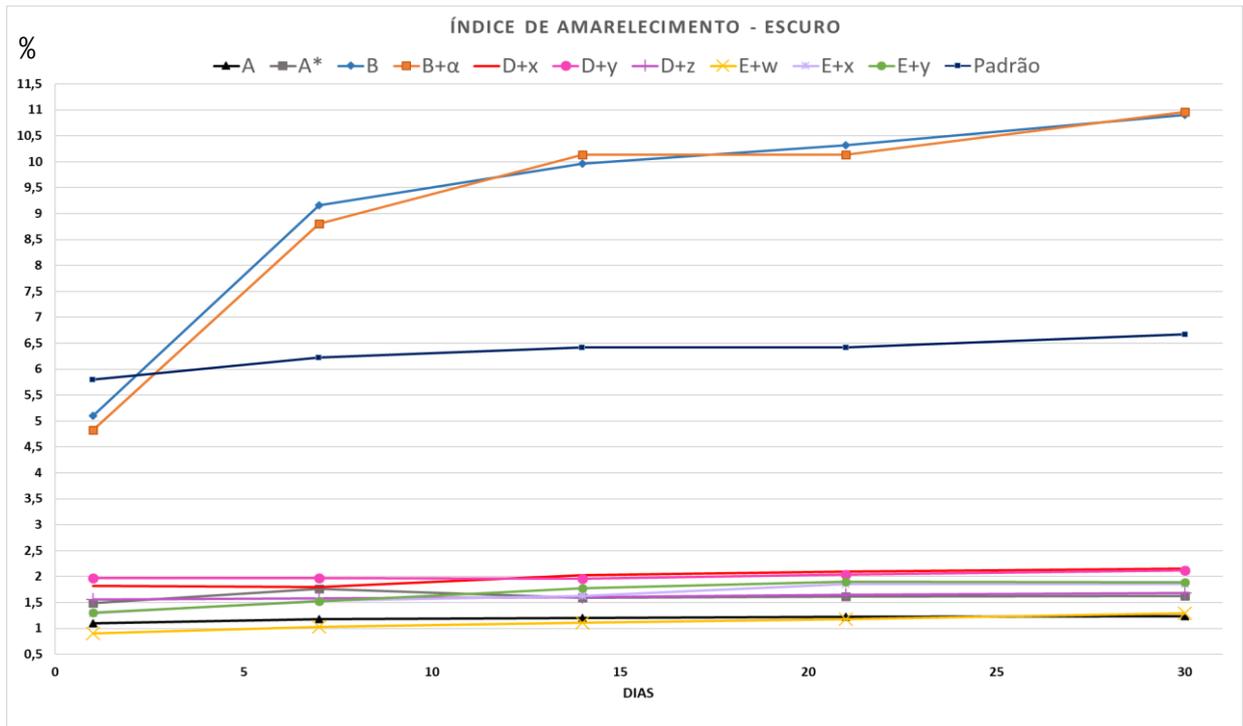


Gráfico A8.2 a. Variação do índice de amarelecimento ao longo do tempo na ausência de luz natural.

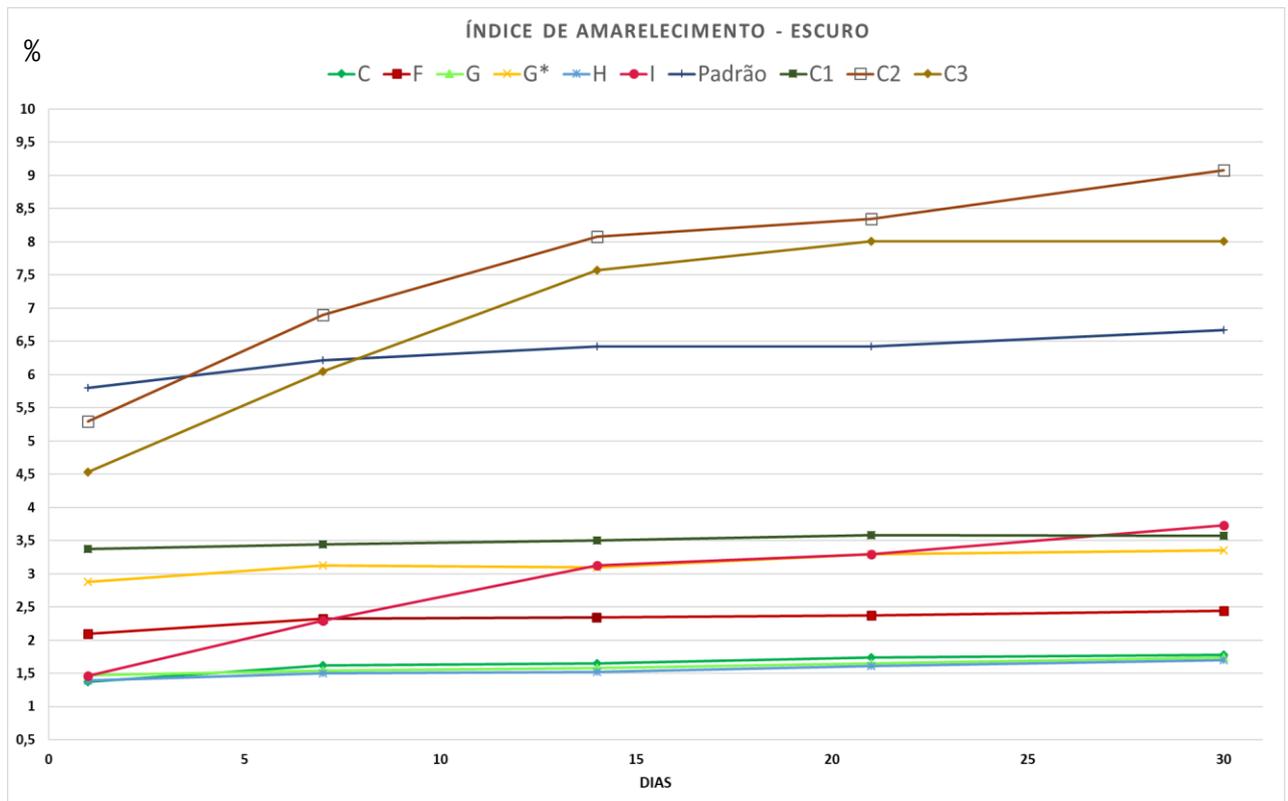


Gráfico A8.2 b. Variação do índice de amarelecimento ao longo do tempo na ausência de luz natural.

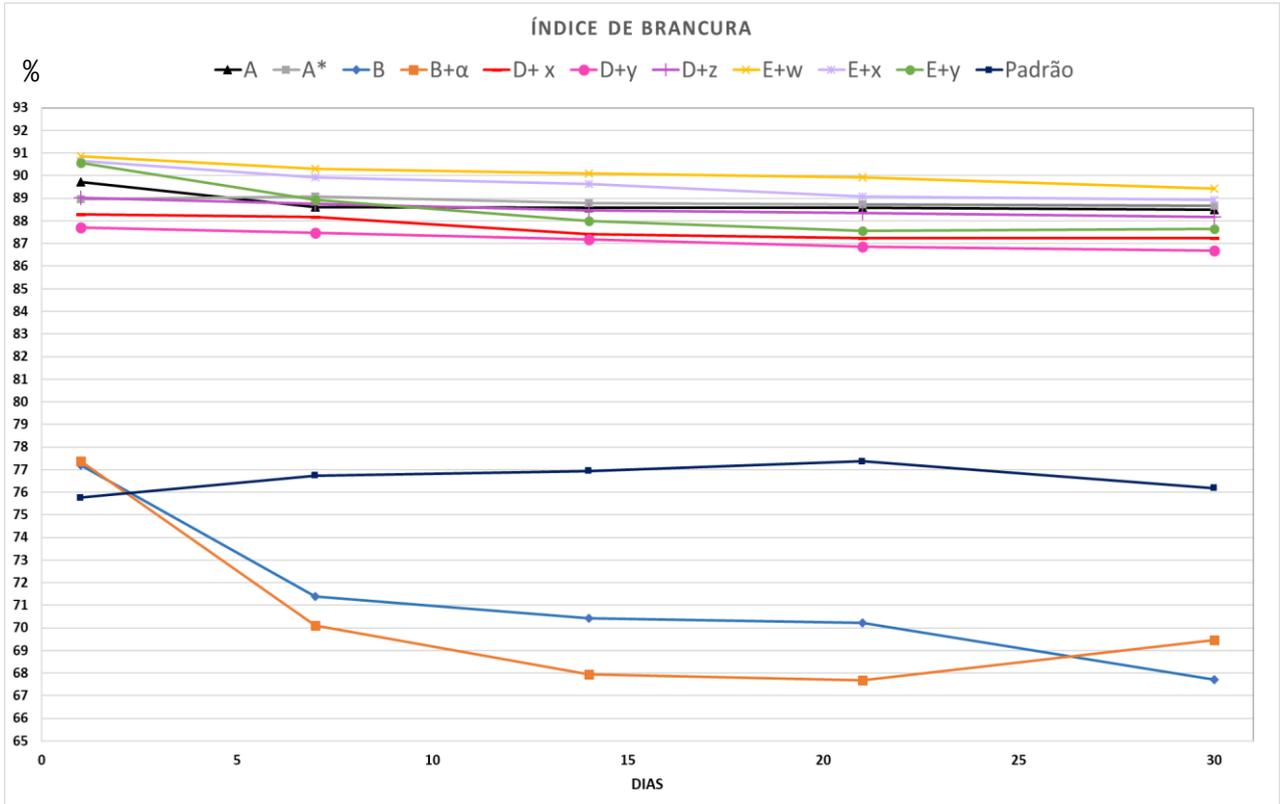


Gráfico A8.3 a. Variação do índice de brancura com exposição à luz natural, ao longo do tempo.

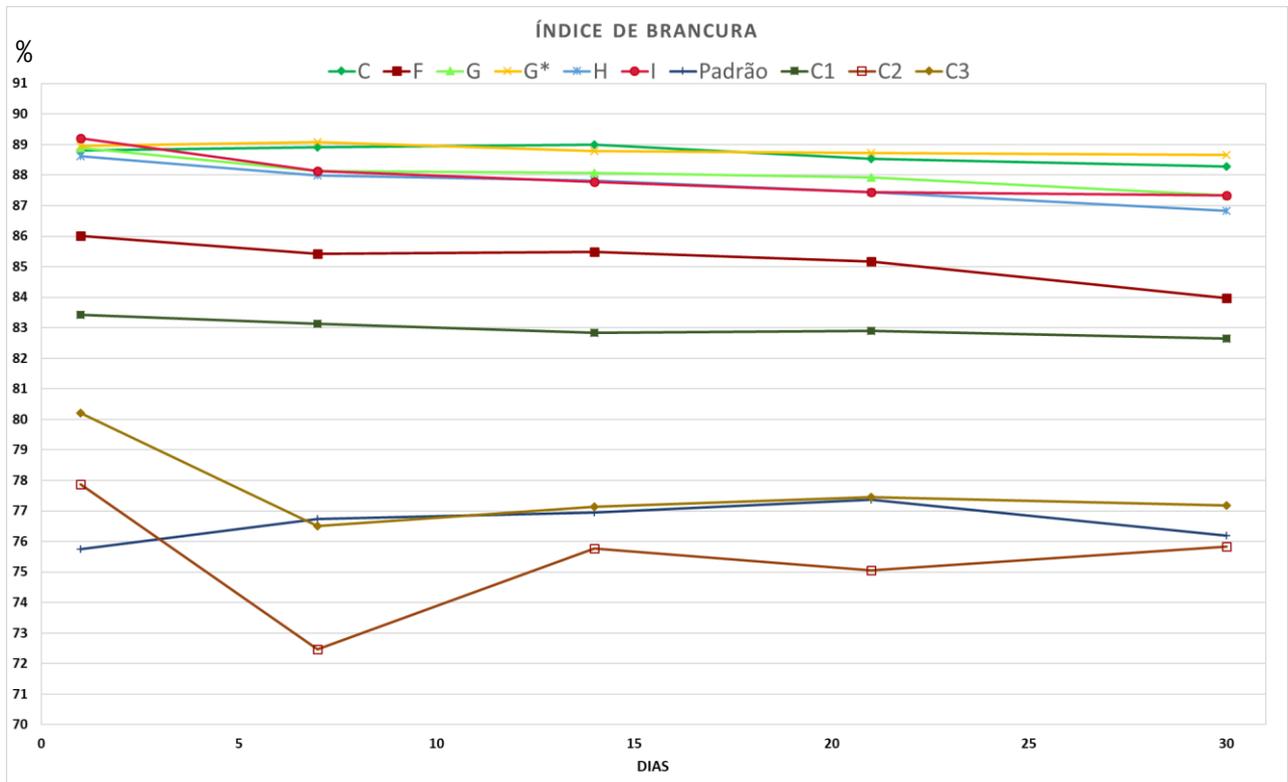


Gráfico A8.3 b. Variação do índice de brancura com exposição à luz natural, ao longo do tempo.

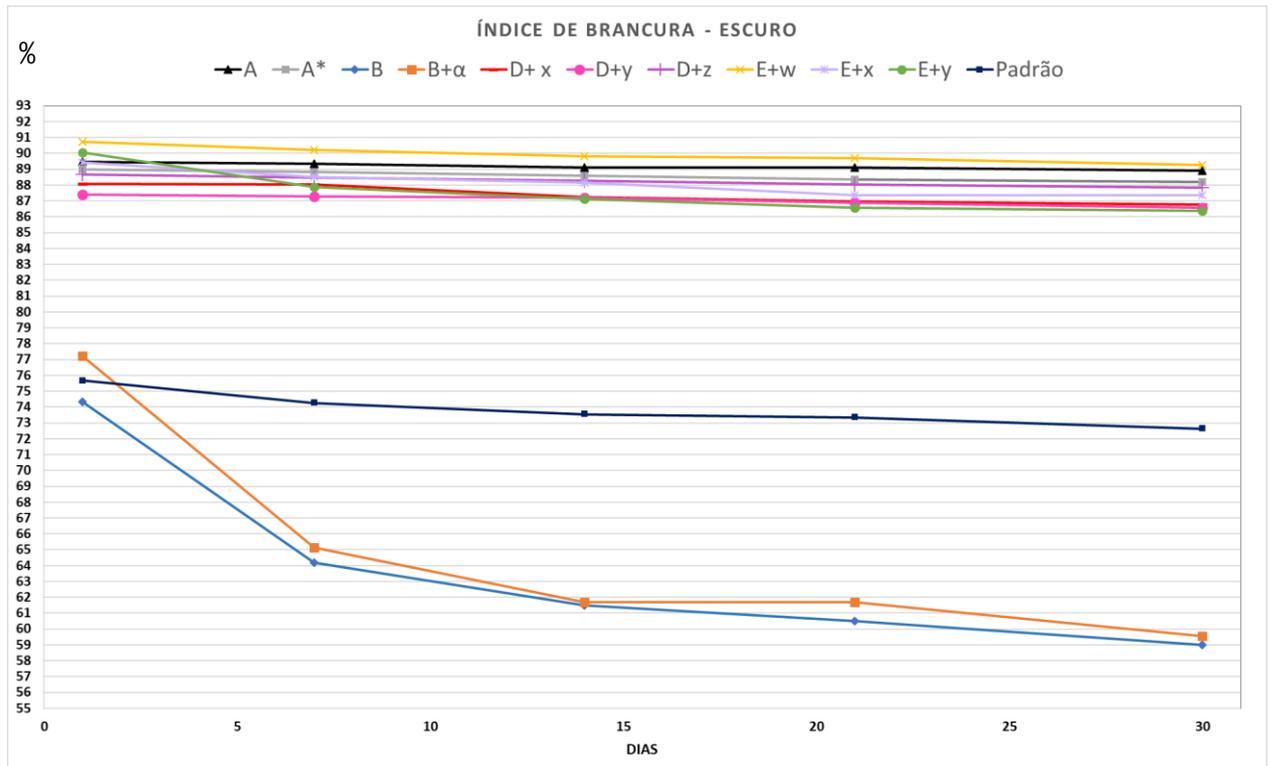


Gráfico A8.4 a. Variação do índice de brancura ao longo do tempo na ausência de luz natural.

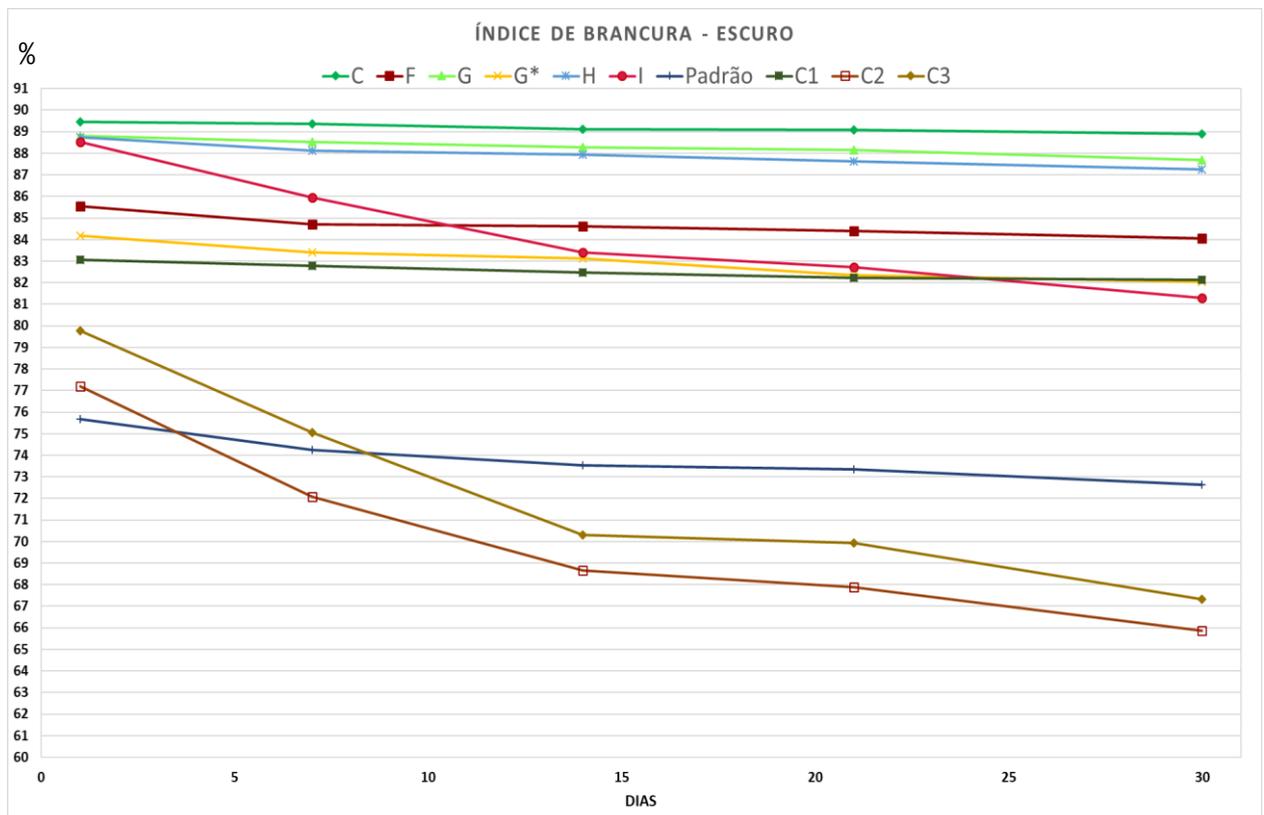


Gráfico A8.4 b. Variação do índice de brancura ao longo do tempo na ausência de luz natural.