

Desenvolvimento e caracterização de um primário anticorrosivo para metais

PEDRO LUÍS BARRADAS VICENTE

Outubro de 2014

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Desenvolvimento e caracterização de um primário anticorrosivo para metais

Pedro Luís Barradas Vicente

Outubro de 2014

Orientação: Simone Barreira Morais

Agradecimentos

O meu primeiro agradecimento não poderia deixar de ser para a TINTAL, que ao longo dos últimos anos me tem dado a oportunidade de crescer a nível profissional e em especial à Engenheira Rita Baptista que sempre me incentivou a querer saber mais. Agradeço ao Pedro Moutinho pela ajuda, companheirismo e ensinamentos ao longo dos anos.

Um agradecimento especial também para a minha orientadora, Doutora Simone Barreira Morais, por todo o incentivo e apoio, por todos os contributos no desenvolvimento da tese e escrita da mesma, e por me disponibilizar todas as ferramentas necessárias à realização do trabalho.

Ao Pedro Carneiro pelos ensinamentos e ajuda nos ensaios de impedância, por vezes até fora de horas.

Foram igualmente importantes na realização deste trabalho e por isso deixo também um agradecimento ao Engenheiro António Melchior (Globalcor) e Sabine Rovreau (Ascotec) pelos ensaios em nevoeiro salino e à Engenheira Maria João Marques (4-Paints) por me facultar o medidor de espessuras.

Este trabalho não poderia ser realizado sem o apoio familiar que tive ao longo de todo o mestrado, e assim um agradecimento especial à Margarida e à Inês que tiveram um marido e um pai em “part-time” durante algum tempo. Este trabalho é também dedicado a elas.

Resumo

As tintas são amplamente utilizadas para a prevenção da corrosão principalmente devido a aspectos económicos e conveniência técnica. As estratégias de proteção da corrosão com recurso a tintas podem ser de vários tipos mas usualmente são função da aderência da resina, das propriedades barreira que o filme apresenta, e das propriedades anticorrosivas dos pigmentos utilizados (seja por proteção por inibição ou por proteção catódica).

Neste trabalho desenvolveu-se um primário anticorrosivo sem a utilização de pigmentos considerados tóxicos como o cromato de zinco. Assim, este primário é baseado em resinas de polivinil butiral (PVB) e pigmentos inibidores da corrosão não tóxicos.

Foram caracterizadas as propriedades mecânicas e químicas da mistura da resina de PVB com resinas epoxídicas, fenólicas, de nitrocelulose e poliisocianato e também o efeito da concentração de ácido fosfórico no catalisador (fornecido em separado). Foram testados três pigmentos anticorrosivos: fosfato de zinco e ferro (ZF), fosfosilicato de estrôncio e cálcio (EC) e ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio (ZCEA). Avaliaram-se as propriedades anticorrosivas e mecânicas destes pigmentos a diferentes razões de Concentração Volumétrica de Pigmentos (PVC) em função do seu valor crítico (CPVC) (0,60-1,15). Testaram-se inibidores de corrosão orgânicos juntamente com os pigmentos. As propriedades anticorrosivas foram avaliadas através das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e nevoeiro salino

Os resultados obtidos mostraram que 2% de ácido fosfórico no catalisador não alteram a aderência mas permitem melhorar a dureza do primário. Esta percentagem permite um aumento da resistência química do produto final.

Nos testes com diferentes resinas a diferentes proporções, os melhores resultados foram obtidos com a resina de poliisocianato com claras melhorias nas propriedades mecânicas.

A avaliação dos diferentes pigmentos resultou na seguinte sequência decrescente das propriedades anticorrosivas: ZCEA > EC > ZF. O ZCEA demonstrou uma menor sensibilidade à razão PVC/CPVC. A resistência à corrosão pode ainda ser melhorada com o inibidor de corrosão zinco-5-nitroisoftalato, tomando partido dos efeitos sinérgicos entre pigmento inorgânicos e aditivos orgânicos.

A comparação do primário formulado com o pigmento ZCEA a PVC/CPVC de 0,60 demonstrou melhores propriedades anticorrosivas do que os três produtos da concorrência testados.

Abstract

Coatings are widely used for corrosion prevention primarily due to economic aspects and technical convenience. The corrosion protection strategies based on coatings can be of various types but they usually depend on the resin adhesion, the barrier properties of the film, and the anticorrosive properties of the pigments used (either by protection by inhibition or cathodic protection).

In this work, we developed an anticorrosive primer formulated without any toxic pigments like zinc chromate. Therefore this primer is based on polyvinyl butyral (PVB) resins and non-toxic anticorrosive pigments.

The mechanical and chemical properties of the mixture of PVB with epoxy, phenolic, nitrocellulose or polyisocyanate resins were characterized. The effect of the phosphoric acid concentration of the catalyst (provided separately) was also tested. Three anticorrosive pigments were evaluated, namely, iron and zinc phosphate (ZF), calcium strontium phosphosilicate (EC) and zinc calcium strontium aluminium orthophosphate silicate hydrate (ZCEA). The mechanical and anticorrosive properties of the primer with these different pigments at different Pigment Volume Concentrations (PVC) / Critical Pigment Volume Concentration (CPVC) ratios (0,60-1,15) were evaluated. The influence of mixing organic corrosion inhibitors with the selected anticorrosive pigments was also estimated. The anticorrosive properties were evaluated using electrochemical impedance spectroscopy and salt spray assays.

The results showed that a concentration of 2% of phosphoric acid in the catalyst does not alter the mechanical properties of the primer but increases significantly the chemical resistance of the final product. The best results were obtained with the PVB mixed with polyisocyanate resin, which showed a clear improvement of the mechanical properties.

The characterization of the different pigments resulted in the following sequence for the anticorrosive properties: ZCEA > EC > ZF. ZCEA demonstrated a lower sensitivity to the ratio PVC/CPVC. The corrosion resistance can be further improved with the addition of the organic corrosion inhibitor zinc-5-nitroisophtalate.

The comparison of the proposed primer with the ZCEA pigment at PVC/CPVC = 0.60 showed better anticorrosive properties than the three competitor products tested.

Índice

1.	ENQUADRAMENTO DO TRABALHO.....	1
1.1.	HISTÓRIA DA EMPRESA.....	1
1.2.	ENQUADRAMENTO.....	2
1.3.	OBJETIVOS.....	3
2.	INTRODUÇÃO.....	5
2.1.	TINTAS.....	5
2.1.1.	Resumo histórico.....	5
2.1.2.	Definição e componentes.....	7
2.1.2.1.	Resinas de polivinil butiral.....	9
2.2.	A CORROSÃO E A TECNOLOGIA DE TINTAS.....	11
2.2.1.	Mecanismos de proteção anticorrosiva.....	13
2.2.1.1.	Proteção por inibição.....	15
2.2.1.2.	Proteção catódica.....	18
2.2.1.3.	Proteção por efeito barreira.....	18
2.2.2.	Parâmetros de formulação- PVC e CPVP.....	19
2.3.	PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS PELÍCULAS DE TINTA.....	23
2.3.1.	Aderência.....	23
2.3.2.	Dureza.....	25
2.3.3.	Flexibilidade.....	26
2.3.4.	Resistência ao choque.....	27
2.4.	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS.....	29
2.4.1.	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	29
2.4.2.	Envelhecimento acelerado - Nevoeiro Salino.....	31
2.4.3.	Teste ao ar livre.....	32
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1.	SUBSTRATO E PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE.....	33
3.2.	COMPONENTES DA FORMULAÇÃO.....	34
3.3.	PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES.....	35
3.3.1.	Estudo da concentração ótima de ácido fosfórico.....	36
3.3.2.	Estudo de aspetos sinérgicos da mistura de PVB com outras resinas.....	37
3.3.3.	Estudo de pigmentos anticorrosivos a diferentes razões PVC/CPVC.....	37
3.4.	APLICAÇÕES.....	38
3.5.	MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E MECÂNICAS DOS REVESTIMENTOS.....	39
3.5.1.	Medição das propriedades mecânicas.....	39
3.5.2.	Medição da resistência química.....	40
3.6.	MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS.....	41
3.6.1.	Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS).....	41
3.6.2.	Envelhecimento acelerado - Nevoeiro Salino.....	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1.	RESULTADOS E DISCUSSÃO DA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE ÁCIDO FOSFÓRICO.....	43
4.2.	RESULTADOS E DISCUSSÃO DO ESTUDOS DOS ASPETOS SINÉRGICOS DA MISTURA DE PVB COM OUTRAS RESINAS.....	49
4.3.	RESULTADO DOS ESTUDOS COM PIGMENTOS ANTICORROSIVOS A DIFERENTES RAZÕES PVC/CPVC.....	53

4.3.1.	Propriedades anticorrosivas – medições por EIS	53
4.3.2.	Propriedades anticorrosivas – medições por nevoeiro salino	56
4.3.3.	Propriedades mecânicas a diferentes razões PVC/CVPV.....	57
4.3.4.	Utilização de inibidores orgânicos de corrosão.....	59
4.3.5.	Ensaio com produtos da concorrência.....	63
5.	CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHO FUTURO.....	67
	BIBLIOGRAFIA	69

Índice de figuras

Figura 1.1. - Tintal - Empresa Fabril de Tintas, Lda.	1
Figura 1.2. - Produtos Tintal.	2
Figura 1.3. - Consumo de revestimentos anticorrosivos por região em 2011.	3
Figura 2.1. - Panel de las manos, Caverna de El Castillo, Espanha.	5
Figura 2.2. - Exemplo de um esquema de pintura.	7
Figura 2.3. - Principais componentes de uma tinta.	8
Figura 2.4. - Síntese do PVB.	9
Figura 2.5. - Reações do PVB com outros tipos de resinas.	11
Figura 2.6. - Modelo da degradação de um revestimento sem defeitos, aplicado no ferro/aço e exposto a uma solução de NaCl.	14
Figura 2.7. - Modelo da degradação de um revestimento com defeito, aplicado no ferro/aço e exposto a uma solução de NaCl.	15
Figura 2.8. - Efeito inibidor dos pigmentos com cromatos.	16
Figura 2.9. - Mecanismo de proteção do fosfato de zinco	16
Figura 2.10. - Efeito barreira de pigmentos lamelares	19
Figura 2.11. - Aparência morfológica de uma tinta abaixo da CPVC	20
Figura 2.12. - Aparência morfológica de uma tinta na CPVC.	21
Figura 2.13. - Aparência morfológica de uma tinta acima da CPVC.	21
Figura 2.14. - Variação das propriedades da tinta em função da PVC.	22
Figura 2.15. - Variação da razão PVC/CPVC em diversos produtos típicos da indústria.	23
Figura 2.16. - Possíveis alternativas para aumentar a aderência do filme de tinta.	24
Figura 2.17. - Teste da quadrícula.	24
Figura 2.18. - Equipamento para medição da dureza pendular.	26
Figura 2.19. - Esquema representativo da medição da dureza pendular.	26
Figura 2.20. - Mandril cilíndrico	27
Figura 2.21. - Exemplo de rutura de uma película no teste de flexibilidade.	27
Figura 2.22. - Exemplo de resultado do teste de resistência ao choque.	28
Figura 2.23. - Aparelho para medir a resistência ao impacto.	28
Figura 2.24. - Representações teóricas de diagramas de Bode e Nyquist.	31
Figura 2.25. - Câmara de nevoeiro salino.	32
Figura 2.26. - Exemplo de teste de exposição ao ar livre.	32
Figura 3.1. - Aspeto da resina PVB.	34
Figura 3.2. - Dispensor e moinho de esferas (Borges e Valverde).	36
Figura 3.3. - Medidor de espessuras (Coating Thickness Gauge VF DC 8639).	38
Figura 3.4. - Aparelho para medir a dureza pendular – Byk Instruments Type N.º8540 (esquerda); aparelho para medir a resistência ao choque – Ch. Braive (direita).	39
Figura 3.5. - Mandril cilíndrico – Ch. Braive (esquerda); Aparelho para medir a dureza – Byk Type n.º3410 (direita).	39
Figura 3.6. - Célula eletroquímica.	41
Figura 3.7. - Potencióstato Autolab PGSTAT128N	42
Figura 4.1. - Dureza do revestimento após 1 e 7 dias em função da percentagem de ácido fosfórico para diferentes misturas de resinas.	43
Figura 4.2. - Exemplos de classificação do teste de aderência.	44
Figura 4.3. - Resultados representativos do teste de flexibilidade.	45
Figura 4.4. - Exemplos de classificação da resistência ao choque (frontal à direita e no verso à esquerda)	46
Figura 4.5. - Exemplos de classificação da resistência química.	47
Figura 4.6. - Dureza pendular do revestimento em função das diferentes % de resinas.	50
Figura 4.7. - Diagrama de bode para o revestimento com o pigmento fosfato de zinco e ferro a diferentes razões de PVC/CPVC (0.60-1,15) após 30 minutos de exposição ao NaCl (3,5% massa).	54

Figura 4.8. - Diagrama de bode para o revestimento com o pigmento fosfosilicato de estrôncio e cálcio a diferentes razões de PVC/CPVC (0.60-1,15) após 30 minutos de exposição ao NaCl (3,5% massa).....	54
Figura 4.9. - Diagrama de bode para o revestimento com o pigmento ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio a diferentes razões de PVC/CPVC (0.60-1,15) após 30 minutos de exposição ao NaCl (3,5% massa).	55
Figura 4.10. - Diagrama de bode para o revestimento com os diferentes pigmentos, para a razão PVC/CPVC 0,60 após 30 minutos de exposição ao NaCl (3,5% massa).....	55
Figura 4.11. - Diagrama de bode para o revestimento com os diferentes pigmentos, para a razão PVC/CPVC 0,60 após 24 h de exposição ao NaCl (3,5%).	56
Figura 4.12. - Revestimentos obtidos após 75h de exposição na camara de nevoeiro salino (solução de NaCl de concentração 50g/l). Esquerda: fosfato de zinco e ferro (ZF); Centro: fosfosilicato de estrôncio e cálcio (EC); Direita: ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio (ZCEA).....	57
Figura 4.13. - Dureza para ZF (a), EC (b) e ZCEA (c).....	58
Figura 4.14. - Área exposta da amostra sem aditivo (esquerda) e com aditivo (direita), com um dia de exposição.	60
Figura 4.15. - Diagrama de bode para o revestimento com o pigmento fosfato de zinco e ferro a PVC/CPVC de 0.60 com inibidor Asconium 152 (24 h de exposição) e sem inibidor (24 h de exposição).	60
Figura 4.16. - Diagrama de bode para o revestimento com o pigmento fosfosilicato de estrôncio e cálcio a PVC/CPVC de 0.60 com inibidor Asconium 152 (24 h de exposição) e sem inibidor (após 30 min e 24 h de exposição).	61
Figura 4.17. - Diagrama de bode para o revestimento com o pigmento ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio a PVC/CPVC de 0.60 com inibidor Asconium 152 (24 h de exposição) e sem inibidor (após 30 min e 24 h de exposição). ...	61
Figura 4.18. - Restimentos obtidos após 75h de exposição na camara de nevoeiro salino (solução de NaCl de concentração 50g/l). Esquerda: fosfato de zinco e ferro (ZF); Centro: fosfosilicato de estrôncio e cálcio (EC); Direita: ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio (ZCEA). Todas as amostras têm o inibidor de corrosão Asconium 152 (2,5% massa)	62
Figura 4.19. - Diagrama de bode para o revestimento com o pigmento fosfato de zinco e ferro a PVC/CPVC de 0.60 com inibidor (24 h de exposição) e sem inibidor (após 30 min e 24 h de exposição). (a) – Inibidor: Asconium 152; (b) – Inibidor: zinco-5-nitroisoftalato.	63
Figura 4.20. - Diagrama de bode para o revestimento com o pigmento ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio a PVC/CPVC de 0.60 e para um revestimento da concorrência baseado em resinas de PVB (PVB1), 24 h de exposição. 64	64
Figura 4.21. - Diagrama de bode para o revestimento com o pigmento ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio a PVC/CPVC de 0.60 e para um revestimento da concorrência baseado em resinas de PVB (PVB2), 24 h de exposição. 64	64
Figura 4.22. - Diagrama de bode para o revestimento com o pigmento ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio a PVC/CPVC de 0.60 e para m primário de zinco da concorrência (Zinco), 24 h de exposição.....	65
Figura 4.23. - Área exposta do primário de zinco, após 24 h de exposição á solução de NaCl (3,5% massa).....	65

Índice de tabelas

Tabela 1.1. - Número de artigos científicos relacionados com a corrosão, publicados entre 1907 e 2013 na base de dados Web of Science.	2
Tabela 2.1. - Custos da corrosão nos EUA (em mil milhões de dólares).	12
Tabela 2.2. - Pigmentos anticorrosivos baseados em ortofosfatos.	17
Tabela 2.3. - Avaliação de resultados segundo a ISO 2409.	25
Tabela 2.4. - Comparação entre os tempos médios de ensaio para os diferentes métodos usados para caracterizar a resistência à corrosão.	29
Tabela 3.1. - Características dos pigmentos utilizados.	35
Tabela 3.2. - Ensaio para o estudo da % óptima de ácido fosfórico Erro! Marcador não definido.	
Tabela 3.3. - Razão PVC/CPVC para os pigmentos testados . Erro! Marcador não definido.	
Tabela 4.1. – Resultados dos testes de aderência do revestimento com 1 e 7 dias de secagem.	45
Tabela 4.2. - Flexibilidade do revestimento após 7 dias de secagem.	46
Tabela 4.3. - Resistência ao choque do revestimento após 7 dias de secagem (kg.cm).	46
Tabela 4.4. - Resistência do revestimento á água.	47
Tabela 4.5. - Resistência química ao etanol.	48
Tabela 4.6. - Resistência química ao diluente celuloso.	48
Tabela 4.7. - Resistência química a óleo de motor.	49
Tabela 4.8. Propriedades mecânicas dos revestimentos revestimento em função das diferentes % de resinas.	51
Tabela 4.9. Resistência química dos revestimentos revestimento em função das diferentes % de resinas.	52
Tabela 4.10. – Aderência do revestimento em função do PVC/CPVC para os diferentes pigmentos.	58
Tabela 4.11. - Resultados dos ensaios de resistência ao choque em função do PVC/CPVC para os diferentes pigmentos.	59
Tabela 4.12. - Resultados dos ensaios de flexibilidade em função do PVC/CPVC para os diferentes pigmentos.	59

Lista de abreviaturas

AO – Absorção de óleo

CE – Eléctrodo auxiliar

CPVC – Concentração Volumétrica de Pigmentos Crítica

Cr(VI) – Crómio hexavalente

EC – Fosfosilicato de estrôncio e cálcio

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

ER – Eléctrodo de referência

ET – Eléctrodo de trabalho

PVB – Polivinil Butiral

PVC – Concentração Volumétrica de Pigmentos

ZCEA – Ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio

ZF – Fosfato de zinco e ferro

Lista de símbolos

ρ – Massa volúmica (g/cm³)

$E(t)$ – Potencial em função do tempo (V)

E_0 – Amplitude do sinal (V)

$I(t)$ – Corrente em função do tempo, sinal de resposta (A)

I_0 – Amplitude da corrente, sinal de resposta (A)

j – Unidade imaginária ($j=\sqrt{-1}$)

ϕ – Ângulo de fase (°)

ω – Frequência angular (rad.s⁻¹)

Z – Impedância (Ω)

$|Z|$ - Módulo da impedância (Ω)

Z' – Parte real da impedância (Ω)

Z'' – Parte imaginária da impedância (Ω)

1. Enquadramento do trabalho

1.1. História da empresa

Esta dissertação foi realizada em ambiente empresarial, na empresa TINTAL - Empresa Fabril de Tintas, Lda. (figura 1.1.). A TINTAL é uma empresa cuja atividade comercial é a fabricação e comercialização de tintas e vernizes.



Figura 1.1. - Tintal - Empresa Fabril de Tintas, Lda.

A TINTAL foi constituída em 1954, sendo as primeiras instalações localizadas na cidade do Porto. Inicialmente o mercado-alvo era o da construção civil. A crescente reputação no mercado resultou num crescimento sustentado ao longo do tempo. Como consequência houve um aumento da oferta de produtos e também o acompanhamento de novas tecnologias. Em 1967, a empresa mudou-se para as atuais instalações em Rio Tinto para fazer face ao aumento de produção. Entre as décadas de 1980 e 1990 a empresa aumenta novamente a sua gama de produtos, desta vez para a indústria automóvel, nomeadamente a repintura automóvel, tendo feito grandes investimentos em equipamento e instrumentação para fazer face às exigências da indústria.

No início do século XXI, e face à crise que começou a acontecer no setor da construção, ao aumento da concorrência, ao surgimento de novos canais de distribuição através de lojas dedicadas à bricolagem e renovação de interiores, a empresa teve de repensar a estratégia comercial e de produtos.

Mais recentemente uma parceria no setor da comercialização de tintas para a indústria metalomecânica alargou o portefólio de produtos, tendo-se desenvolvido novas linhas de primários, acabamentos e vernizes destinados a esse segmento de mercado.

A TINTAL continua como sempre focada na inovação e nas alterações regulamentares que em muito têm contribuído para as alterações dos seus produtos (figura 1.2.).



Figura 1.2. - Produtos Tintal.

1.2. Enquadramento

Os elevados custos económicos da corrosão dos metais de certa forma impulsionaram a investigação na prevenção da corrosão. Extensa investigação tem sido feita ao longo dos anos na área da corrosão. Os trabalhos científicos incidem nos mais variados produtos, técnicas de medição, pigmentos anticorrosivos, etc. Se for analisado o número de artigos científicos publicados da área da corrosão ao longo dos anos observa-se um aumento significativo (tabela 1.1) [1].

Tabela 1.1. - Número de artigos científicos relacionados com a corrosão, publicados entre 1907 e 2013 na base de dados Web of Science [1].

Tema	1907	1950	2000	2013
<i>Corrosion</i>	35	922	10985	39161
<i>Corrosion and protection</i>	3	122	1162	2693
<i>Corrosion and prevention</i>	3	320	1639	1385

As tintas são uma das estratégias mais utilizadas na prevenção da corrosão. Assim, o mercado de produtos anticorrosivos é um mercado muito importante. Neste mercado o tipo de produtos predominantes são os baseados em resinas epoxídicas (cerca de 40% do mercado global) e de poliuretano (cerca de 15%), numa menor extensão temos os produtos baseados em resinas acrílicas, vinílicas, borracha clorada, etil silicato e o polivinil butiral (PVB) [2].

Relativamente a aplicações destes produtos o mercado de revestimentos industriais e de proteção representa 53% do global seguido pelos revestimentos marítimos (35%). Estima-se que o mercado global poderá crescer 3,5% entre o período de 2011 e 2016. Um dos mercados em maior expansão é o mercado chinês, que se estima que irá crescer mais 13% entre 2011-

2015 [3]. A figura 1.3. representa o consumo global em 2011, por região, de revestimentos anticorrosivos [2].

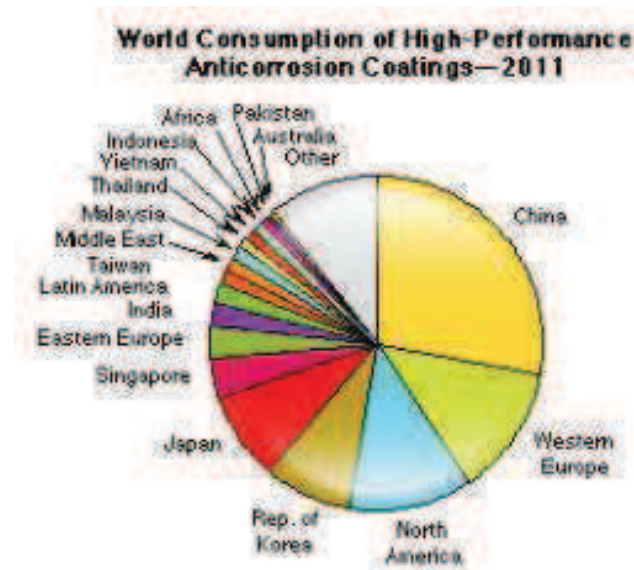


Figura 1.3. - Consumo de revestimentos anticorrosivos por região em 2011 [2].

A TINTAL fabrica e comercializa produtos destinados à indústria automóvel e industria metalomecânica. Os primários anticorrosivos assumem uma particular importância nestes mercados. Também existiam na sua gama primários baseados em resinas de polivinil butiral (PVB), formulados com cromatos de zinco e ácido fosfórico. Estes são conhecidos pelas suas excelentes propriedades de aderência resistência química e claro, propriedades anticorrosivas. Mas devido aos perigos para a saúde que o crómio hexavalente (Cr(VI)) apresenta, a sua substituição foi necessária. Estão bem documentados os efeitos do Cr(VI) na saúde humana como carcinogénico, associado aos cancros do pulmão e das vias respiratórias [4].

Este estudo enquadra-se na necessidade de estudar alternativas viáveis ao Cr(VI) em produtos baseados em resinas de PVB.

1.3. Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento e caracterização de um primário anticorrosivo baseado em resinas de PVB para aplicação direta em metais ferrosos e não ferrosos. Pretende-se obter um primário de aderência que permite a aplicação sobre algumas superfícies de produtos que em condições normais não têm boa aderência e onde as propriedades anticorrosivas são da maior importância. Será assim a primeira camada do esquema de pintura.

É sabido que os primários baseados em PVB geralmente aderem melhor, são mais fáceis de aplicar e secam mais rapidamente que os primários convencionais. As propriedades do primário desenvolvido foram avaliadas em função da quantidade e tipo de resina (PVB, fenólicas, epoxídicas, poliisocianatos e nitrocelulose), da quantidade e tipo de pigmento anticorrosivo e também da concentração de ácido fosfórico (fornecido em separado) presente no catalisador, assim como pela incorporação de aditivos.

2. Introdução

2.1. Tintas

2.1.1. Resumo histórico

As tintas acompanharam a evolução da civilização humana ao longo dos milénios. Escavações na África do Sul desvendaram, em 2008, na caverna de Blombos (África do Sul), que uma mistura liquefeita rica no pigmento ocre era produzido e armazenado em conchas já há 100.000 anos atrás. Muito embora nenhuma resina ou cera tenha sido detetada, o uso mais provável seria a pintura de superfícies, pele e roupas para decoração ou proteção [5]. A capacidade de procurar, combinar e até armazenar substâncias representa um marco na evolução do pensamento humano complexo. Outros locais onde se processavam pigmentos com cerca de 60 000 anos já foram também referenciados. A arte paleolítica é um excelente arquivo dos princípios do comportamento simbólico da espécie humana. Os mais antigos desenhos rupestres datam de 40 000 anos atrás (figura 2.1.) [6]. A análise química de alguns destes desenhos descobertos em Altamira (Espanha) e Lascaux (França) mostra que os pigmentos utilizados por estes artistas do paleolítico eram baseados nos óxidos de ferro e manganês. Estes pigmentos eram provavelmente misturados com água, medula óssea, gordura animal ou clara de ovo, apenas com a finalidade de fazer com que os pigmentos aderissem às paredes. Estas tintas teriam uma fraca durabilidade, sobrevivendo até os nossos dias apenas devido ao facto de estarem abrigadas nas profundezas de cavernas que posteriormente se selaram [7].

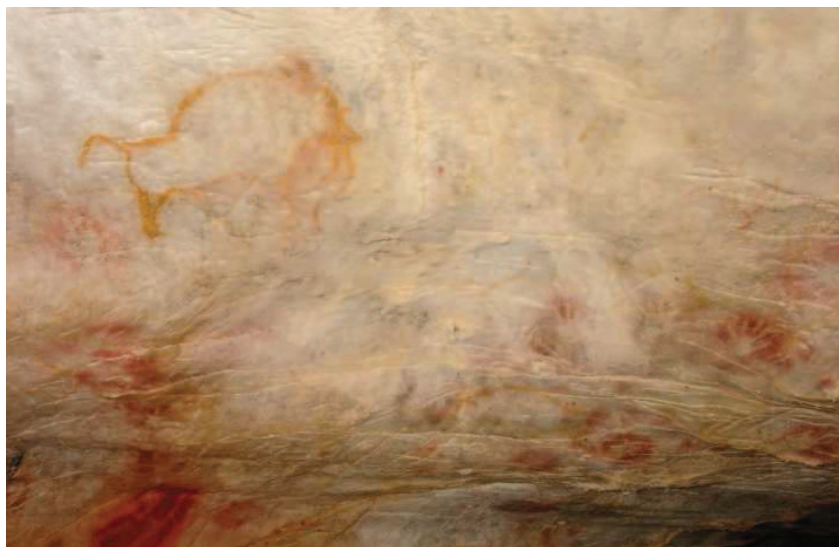


Figura 2.1. - *Panel de las manos*, Caverna de El Castillo, Espanha [6].

Os egípcios desenvolveram consideravelmente o fabrico de tintas desde há 3000 anos. Desenvolveram uma vasta paleta de cores com vários pigmentos minerais. O primeiro pigmento sintético, conhecido como o azul egípcio, foi produzido no Egito há cerca 5000 anos. As resinas utilizadas nesta altura eram todas de ocorrência natural [7]. Os Gregos e Romanos (600 a.C. - 400 d.C.) utilizavam técnicas sofisticadas de pintura para decorar e identificar navios, estátuas, ferramentas e edifícios [8]. Os óleos sicativos (óleo de linhaça por exemplo) foram introduzidos em vernizes nesta altura.

Durante a Idade Média, a grande maioria das pinturas, especialmente em madeiras, era protegida com vernizes, como por exemplo nos barcos [7,8].

No século 18, a revolução industrial levou a um aumento acentuado na procura de tintas especialmente para a proteção dos materiais contra a corrosão. Países com economias marítimas fortes requeriam enormes quantidades de tintas marítimas. As primeiras fábricas de tintas apareceram em Inglaterra por volta de 1790, a partir das maiores oficinas de tintas da altura. Estas foram seguidas por fábricas na Holanda e na Alemanha. Com a exceção de alguns pigmentos sintéticos já produzidos à escala industrial, as matérias-primas para a indústria de tintas eram todas de origem natural mesmo no século 19.

O século 20 trouxe enormes inovações. O desenvolvimento da química orgânica e da química de polímeros foi um dos principais impulsionadores [8,9]. Em 1907, a primeira resina sintética era produzida, baseada em fenol-formaldeído, e lançada no mercado, a qual se sucederam rapidamente as resinas vinílicas e as baseadas em ureia.

A primeira guerra mundial acelerou a exploração e descoberta de novos produtos químicos e o crescimento da indústria química [7]. Durante a primeira guerra mundial grandes quantidades de nitrocelulose eram fabricadas para a produção de explosivos. Com o fim da guerra e o declínio na produção de explosivos foi necessário encontrar um novo mercado para a nitrocelulose. A massificação do automóvel que se iniciou com a invenção da linha de produção por Henry Ford foi outro dos avanços que impulsionou o desenvolvimento das tintas [7,8]. O dióxido de titânio estabeleceu-se como o principal pigmento branco sendo produzido em massa desde 1919. A partir de 1930 apareceram as resinas acrílicas, alquídicas, poliuretanos e melaminas. As resinas epóxicas foram introduzidas nos finais de 1940.

2.1.2. Definição e componentes

A tecnologia das tintas envolve muitas áreas, desde a física e a química até à química dos polímeros, á física dos fenómenos de superfície e engenharia dos materiais.

Para definirmos tinta e primário podemos recorrer à definição da norma NP 41 [10].

- Tinta – Composição pigmentada líquida, pastosa ou sólida que quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição, dispersão em produtos voláteis ou fusão, é convertida ao fim de um certo tempo, numa película sólida, contínua, corada e opaca.
- Primário – Tinta apropriada para ser aplicada diretamente sobre o suporte de aplicação de modo a garantir a sua proteção e a aderência das camadas de tinta subsequentes.

As diferentes tintas são, geralmente, componentes de um esquema de pintura que tanto pode ser constituído apenas por uma camada, como podem ser várias (figura 2.2). Cada camada do esquema de pintura tem um papel específico a cumprir mas a forma como o faz é determinado também pela forma como interage com as outras camadas desse mesmo esquema de pintura.

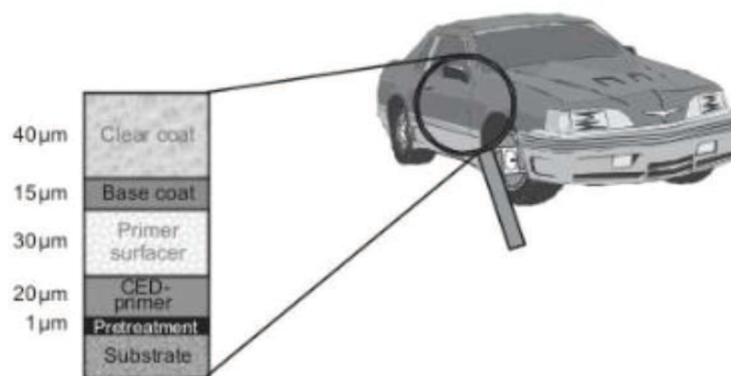


Figura 2.2. - Exemplo de um esquema de pintura [11].

Uma formulação de uma tinta pode conter muitos componentes diferentes. Estes, muitas vezes, não se comportam independentemente, mas interagem uns com os outros. Os principais componentes de uma tinta estão esquematizados na figura 2.3.

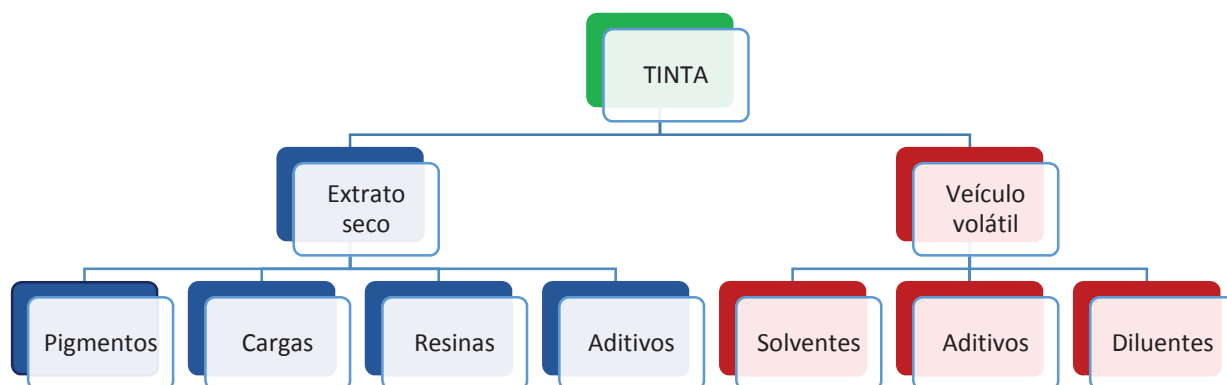


Figura 2.3. - Principais componentes de uma tinta.

Os pigmentos são responsáveis pela cor que se deseja dar à superfície onde são aplicadas as tintas, sendo esta a mais óbvia das suas propriedades. Como outras propriedades dos pigmentos realçam-se a opacidade e as propriedades anticorrosivas, que serão objeto de estudo deste trabalho. A cor de um pigmento é fundamentalmente influenciada pela sua estrutura química; a opacidade é função do seu índice de refração [9]. As cargas são adicionadas às tintas tendo em conta entre outras, o preço, o brilho que se pretende no produto final, e também o seu comportamento anticorrosivo, como é o caso de cargas lamelares. Nestas cargas as partículas tendem a orientar-se por si próprias em planos paralelos à superfície e quando a película seca forma-se uma barreira à passagem da humidade e também de poluentes. Estas partículas lamelares também reforçam a resistência mecânica da película, já que ajudam a dispersar as tensões existentes no seu interior. As resinas, também designadas por ligantes ou veículos fixos, são responsáveis pela formação da película e pelas propriedades que lhe conferem (flexibilidade, aderência, dureza, etc.) sendo dependentes da natureza química do polímero. Os aditivos têm as mais diversas funções na formulação, são os componentes que geralmente entram em menor quantidade nas tintas, mas podem ter o custo unitário (por quilograma ou litro) mais elevado. Entre as funções que usualmente têm destacam-se as molhantes e dispersantes, agentes antiespuma, antipele, modificadores reológicos, secantes e inibidores de corrosão. Os solventes são adicionados às tintas com objetivo de dissolver a resina; os diluentes (que por vezes podem ser simultaneamente solventes) têm o objetivo de diminuir a viscosidade.

2.1.2.1. Resinas de polivinil butiral

O primário em estudo é formulado com resinas de polivinil butiral (PVB). Estas resinas apresentam excelentes propriedades de adesão, filmificação e transparência. São um material muito versátil.

Os principais métodos de produção destas resinas foram desenvolvidos entre 1929 e 1939. A reação de síntese destes polímeros parte de acetatos polivinílicos de diferente massa molecular. O mecanismo de síntese envolve a formação, via transesterificação, de álcoois polivinílicos a partir dos acetatos polivinílicos. A reação da solução aquosa de álcool polivinílico com butiraldeído, na presença de pequenas quantidades de ácidos minerais, gera o PVB (figura 2.4). O precipitado (PVB) é filtrado, lavado e seco, ficando como um pó branco [12].

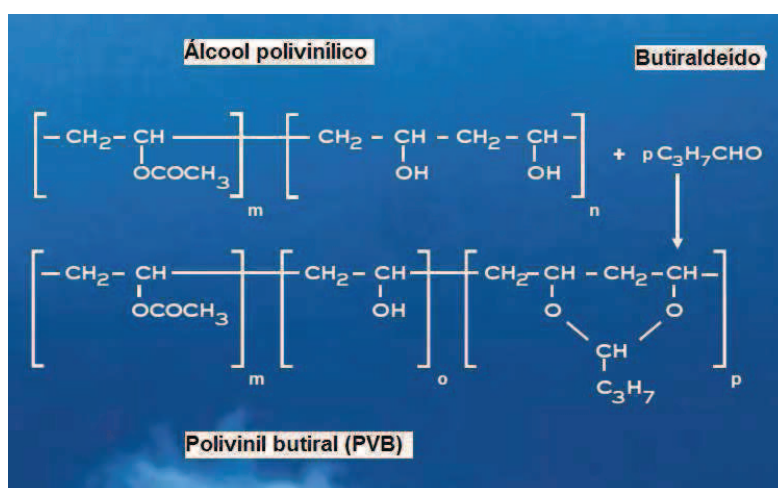


Figura 2.4. - Síntese do PVB [12].

Como nem todos os grupos hidroxilo (OH^-) do álcool polivinílico reagem com o butiraldeído, existe sempre uma certa percentagem de grupos hidroxilo no polímero. Também uma pequena percentagem de grupos acetilo permanece no polímero. O grau de acetilização destes polímeros pode ser diretamente correlacionado com a concentração residual de álcool polivinílico, quanto menor a concentração residual de álcool polivinílico, maior o grau de acetilização. O grau de acetilização e o grau de polimerização determinam largamente algumas propriedades importantes como a solubilidade, propriedades do filme e a capacidade do polímero se combinar e ligar a outros tipos de polímeros. Também as propriedades térmicas e mecânicas dependem do grau de polimerização.

As resinas de PVB demonstram elevada adesão ao aço, ferro, zinco, alumínio e outros metais leves. A adesão e proteção à corrosão podem ser melhoradas através de combinações com

resinas fenólicas, resinas epoxídicas e ácido fosfórico. A adição de fosfato de zinco ou cromato de zinco podem também melhorar as propriedades referidas.

A boa adesão destes primários a substratos metálicos é devida ao complexo resina-pigmento-ácido fosfórico. Em primários de dois componentes, como será o caso em estudo, o ácido fosfórico será fornecido em separado. A proporção de ácido fosfórico referido na literatura deverá ser entre 5% a 10% da quantidade de resina da formulação. É referido que um aumento nesta percentagem acima destes níveis pode gerar um efeito negativo na resistência à água e capacidade de resistir às demãos que serão aplicadas seguidamente [12].

O polímero (massa molecular e grau de acetilização) utilizado neste estudo é considerado o mais versátil, com um largo espectro de aplicações.

O PVB é um material termoplástico que é solúvel num grande número de solventes e que pode ser cruzada com outros polímeros. A capacidade de cruzamento dos polímeros de PVB depende do número de OH disponíveis para a reação. Resinas epoxídicas, fenólicas e melaminas são utilizadas para produzir produtos com grande capacidade de estufagem (figura 2.5). Em sistemas que curam à temperatura ambiente, resinas fenólicas, ureia, melamina e também poliisocianatos são utilizadas em combinação com catalisadores ácidos. Estes cruzamentos melhoram as propriedades de resistência química, resistência a solventes e resistência à temperatura. As aplicações destes polímeros são várias. Pode, por exemplo, ser colocado sob pressão entre dois painéis de vidro para criar vidros de segurança, que não estilhaçam, para a indústria automóvel e construção civil. São utilizados como constituintes de primários anticorrosivos, protegem os metais da corrosão e promovem a adesão do acabamento. É também utilizado em tintas de impressão e na indústria da cerâmica. Na literatura refere-se também a utilização conjuntamente com resina nitrocelulósicas. Estas não reagem com o PVB e são utilizadas para melhorar propriedades como a dureza.

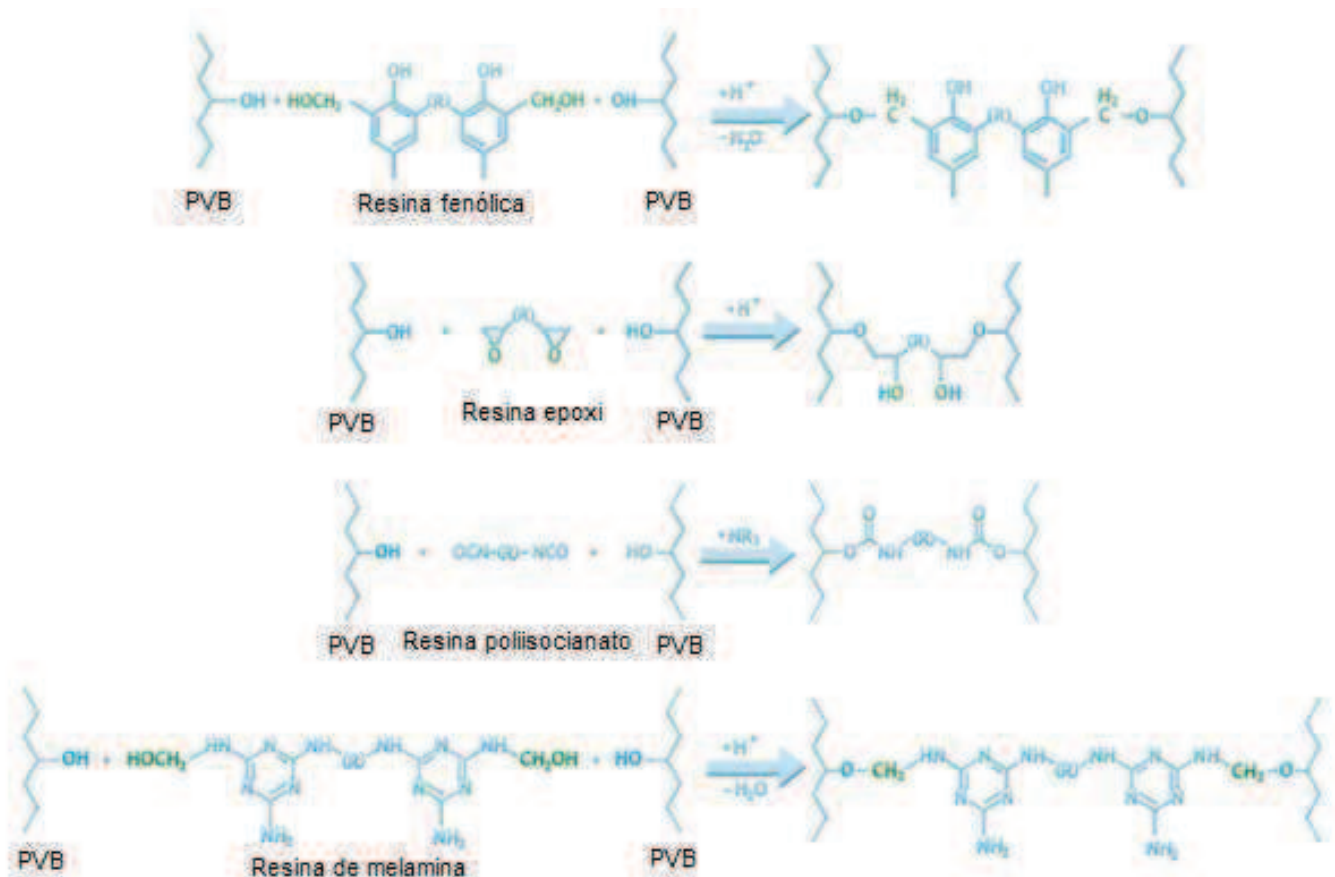


Figura 2.5. - Reações do PVB com outros tipos de resinas (adaptado de [12]).

2.2. A corrosão e a tecnologia de tintas.

A utilização de metais pelo homem remonta até 6500 a.C.; utensílios de cobre foram descobertos na povoação neolítica de Catal Hoyuk na Anatólia, onde a coincidência com o declínio na utilização de utensílios de pedra mostrou-se evidente. A utilização generalizada de metais só ocorreu com a produção de ferro na segunda metade do segundo milênio a.C. [13].

O ferro dominou a história, cultura, engenharia e a produção industrial graças às suas propriedades, combinando a sua disponibilidade, versatilidade tanto para forja, moldagem, maquinagem, pela sua resistência estrutural e ductilidade. Contudo, desde a sua descoberta (e da invenção do aço), o homem foi também confrontado com a degradação deste material pela corrosão [1,13]. Os processos de corrosão são conhecidos desde a antiguidade e referidos na Índia (320-480 a.C.) e na Grécia antiga. A proteção do ferro com betume e alcatrão era conhecida e praticada pelos Romanos [1].

A maioria dos metais ocorre na natureza em compostos como óxidos, silicatos ou carbonatos. A razão para isto é a estabilidade termodinâmica destes compostos em oposição à do metal

na sua forma pura. Na extração do ferro o óxido de ferro é reduzido a ferro metálico (equação 2.1).



Inversamente, a oxidação do ferro produz o óxido de ferro, vulgarmente conhecido como ferrugem. A corrosão do ferro e do aço é um processo muito rápido e tem um grande impacto económico. Desta forma a prevenção da corrosão é muito importante [13].

O impacto económico, ambiental e de segurança na sociedade pode ser quantificado através da análise dos seus custos diretos e indiretos. Um estudo encomendado pelo Congresso Americano, realizado de 1999 a 2001 nos Estados Unidos da América (EUA), estimou que os custos diretos da corrosão eram 3,1% do PIB americano e que 20% a 30% desses custos eram evitáveis [14]. Ainda nos EUA, o *National Bureau of Standards* em colaboração com o *Battelle Columbus Laboratory* estudaram os custos da corrosão quantificando os custos pelas várias indústrias desde 1975 a 2005 (tabela 2.1.) [1].

Tabela 2.1. - Custos da corrosão nos EUA (em mil milhões de dólares) [1].

Indústria		1975	1995	2005
Automóvel	Total	31,4	94,0	125,3
	Evitáveis	23,1	65,0	86,7
Aviação	Total	3,0	13,0	18,0
	Evitáveis	0,7	3,0	4,2
Outras	Total	47,6	159,0	260,0
	Evitáveis	9,3	36,0	50,0
TOTAIS	Total	82,0	296,0	403,0
	Evitáveis	33,0	104,0	142,0

As tintas são amplamente utilizadas como tecnologia anti corrosão devido principalmente a aspetos económicos e conveniência técnica [13,15]. A sua finalidade vai desde a proteção temporária durante o armazenamento, transporte e posterior processamento até aos primários anticorrosivos. Elas podem fornecer muitas outras características adicionais, seja decoração, propriedades condutivas, retardantes do fogo até propriedades anti grafiti. Assim, as tintas providenciam uma combinação única entre aparência estética e proteção contra a corrosão do mais importante material de construção, o metal [13].

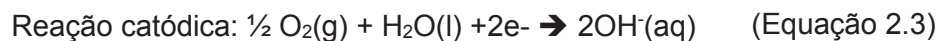
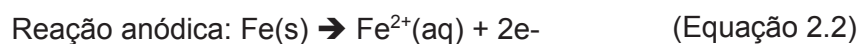
Uma tinta convencional por si só não é suficiente para a proteção do metal à corrosão, existe sempre difusão de humidade, oxigénio e iões cloreto através da película. A utilização de tintas

para proteção anticorrosiva deve ser feita tendo em conta as diferentes estratégias possíveis. Diversas estratégias podem ser utilizadas quando se utilizam tintas como proteção anticorrosiva entre as quais: proteção por inibição, efeito barreira e proteção catódica.

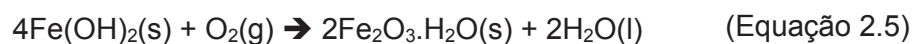
2.2.1. Mecanismos de proteção anticorrosiva

As estratégias de proteção da corrosão com recurso a tintas podem ser de vários tipos mas usualmente são função da aderência da resina, das propriedades barreira que o filme apresenta à passagem da humidade do ar, e das propriedades anticorrosivas dos pigmentos utilizados (seja por proteção por inibição ou por proteção catódica).

As reações que ocorrem na corrosão são um par de reações eletroquímicas (equações 2.2, 2.3 e 2.4). Uma das *drive-forces* da corrosão é a facilidade de um metal se oxidar, isto dependerá do tipo de metal, ou seja, do seu potencial eletroquímico. No caso do ferro e do aço observam-se as seguintes reações:



A reação com o oxigénio gera o óxido de ferro (equação 2.5):



O óxido de ferro hidratado constitui a maior parte da ferrugem e é responsável pela coloração laranja a vermelho acastanhado [9].

A degradação de um revestimento sem defeitos, quando exposto a uma solução de eletrólito (NaCl, por exemplo) pode ser explicada tendo em conta os passos representados na figura 2.6 e resumidos da seguinte forma [16]:

- 1) Desenvolvem-se canais de passagem devido à absorção de água nas regiões hidrofílicas da película, segue-se a interconexão destas regiões; os defeitos macroscópicos aceleram este processo;
- 2) Migração dos iões através dos canais de passagem até à superfície do metal;
- 3) Desenvolvimento do ânodo na superfície do metal e na base dos canais de passagem;
- 4) O cátodo desenvolve-se na periferia dos canais de passagem, na interface metal/revestimento;

- 5) Iões de sódio migram através da interface metal/revestimento desde o defeito (via condutora) até ao cátodo e neutralizam os iões hidroxilo. Este transporte é o passo limitante e determina a taxa de corrosão;
- 6) A alcalinidade do NaOH formado no cátodo causa o descolamento da película (delaminação catódica);
- 7) Materiais higroscópicos no cátodo produzem uma diferença na atividade da água entre o ambiente e a interface, resultando numa pressão osmótica; a água move-se no sentido no cátodo através do revestimento devido a este gradiente de pressão. Em alguns casos há a formação de bolhas.

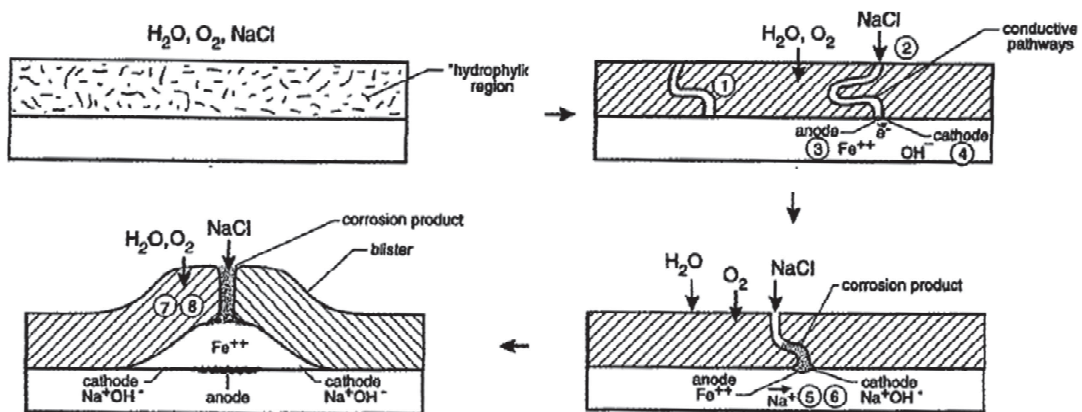


Figura 2.6. - Modelo da degradação de um revestimento sem defeitos, aplicado no ferro/aço e exposto a uma solução de NaCl (adaptado de [16]).

No caso de películas com defeitos (figura 2.7), ou em que se introduziu um defeito, não há a formação de canais de passagem. O cátodo e o ânodo desenvolvem-se proximamente. À medida que se formam os produtos de corrosão e os gradientes de concentração dos iões são estabelecidos, os locais das reações (anódica e catódica) vão se separando. Os produtos da corrosão formam uma camada que se torna uma barreira ao transporte de oxigénio.

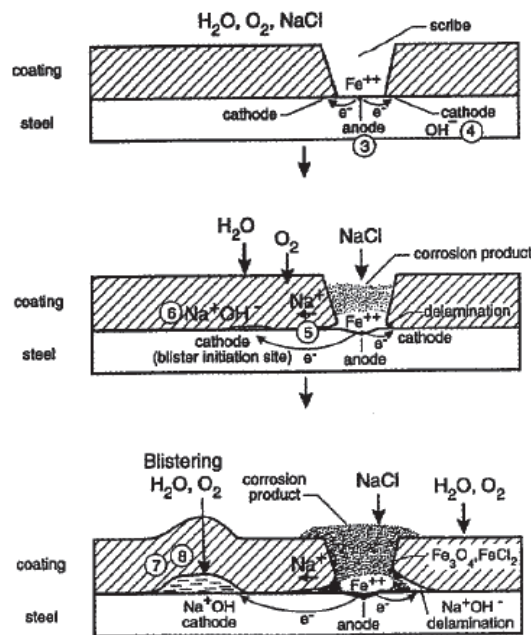


Figura 2.7. - Modelo da degradação de um revestimento com defeito, aplicado no ferro/aço e exposto a uma solução de NaCl (adaptado de [16]).

A corrosão pode ser impedida ou suprimindo a reação anódica ou a reação catódica mas também suprimindo a transferência de íons através do eletrólito. Assim quando se utilizam tintas, as estratégias mais utilizadas são a proteção por inibição, proteção catódica e proteção por efeito barreira [17].

2.2.1.1. Proteção por inibição

Numa estratégia de proteção por inibição são utilizados pigmentos anticorrosivos que intervêm no processo de corrosão devido fundamentalmente à sua atividade química ou eletroquímica. O tamanho, a forma, a composição química e os tratamentos superficiais das partículas destes pigmentos são parâmetros importantes que afetam as propriedades anticorrosivas [18]. A solubilidade controlada dos pigmentos tem também um papel fundamental na passivação do metal. A passivação é a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade (mais catódico ou mais nobre) devido à formação de uma película de um produto de corrosão.

Os pigmentos podem atuar na reação catódica por consumo dos elétrons livres gerados na reação anódica. Mas também através da neutralização de substâncias ácidas ou que estimulam a corrosão (como cloretos ou sulfatos). Uma outra forma é através da produção de uma película muito fina que impede a passagem de íons metálicos para a solução, geralmente este método é designado de passivação e atua terminando a reação anódica [9,13].

Anteriormente os pigmentos mais utilizados numa estratégia de proteção por inibição eram baseados em chumbo e Cr(VI). Os pigmentos baseados em compostos de chumbo e crómio hexavalente têm visto o seu uso restringido relativamente ao grande público, mas a nível industrial ainda se encontram em utilização. O excelente comportamento do cromato de zinco e dos pigmentos que contêm chumbo pode dever-se, entre outras coisas, ao facto de estes pigmentos terem janelas de formulação muito largas.

O sucesso do Cr(VI) deve-se ao facto de atuar tanto na reação anódica como na catódica (figura 2.8.). Os cromatos tipicamente utilizados são o cromato de zinco, tetraoxicromato de zinco e cromato de estrôncio.

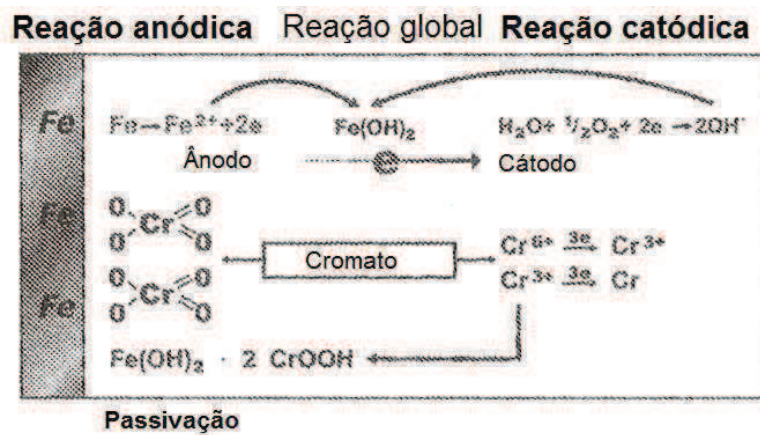


Figura 2.8. - Efeito inibidor dos pigmentos com cromatos [13].

A substituição do Cr(VI) inicialmente centrou-se no fosfato de zinco e extensa investigação foi feita relativamente às suas propriedades. Pensa-se que o seu mecanismo de proteção envolve a formação de complexos inibidores (fosfato-resina-substrato) de forte aderência ao substrato (figura 2.9.).

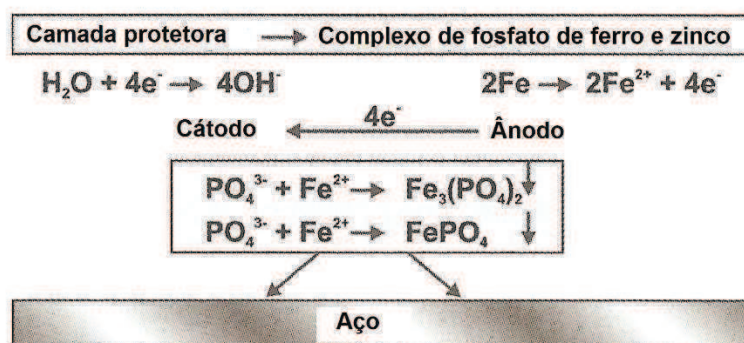


Figura 2.9. - Mecanismo de proteção do fosfato de zinco [13].

Estudos iniciais de envelhecimento acelerado demonstraram que primários formulados com fosfato de zinco não tinham a mesma performance que os cromatos; pensa-se que este facto

poderá estar relacionado com a baixa solubilidade do fosfato de zinco [18, 19]. Assim, surgiram novas alternativas tecnológicas, nomeadamente os ortofosfatos modificados. Nestes a atividade anticorrosiva é potenciada modificando o pigmento de várias formas: com outros grupos funcionais, com aniões diferentes ou através de tratamentos superficiais na partícula de pigmento.

Existem hoje os mais diversos pigmentos baseados em ortofosfatos modificados como se pode ver na tabela 2.2. Os fosfatos de zinco e alumínio demonstraram melhores propriedades quando comparados ao fosfato de zinco e até ao cromato de zinco [18]. Outro estudo demonstrou que o fosfomolibdato de zinco e o fosfomolibdato de cálcio e zinco têm também melhores propriedades anticorrosivas do que o fosfato de zinco e cromato de zinco [20].

Outros pigmentos também utilizados são os polifosfatos. De todos o mais utilizado é o trifosfato de alumínio, sendo que tal como nos ortofosfatos também existem polifosfatos modificados, as modificações serão semelhantes ao caso dos ortofosfatos. Estudos demonstraram que o polifosfato de zinco e alumínio possui melhores propriedades anticorrosivas quando comparado com o fosfato de zinco e alumínio [18].

Tabela 2.2. - Pigmentos anticorrosivos baseados em ortofosfatos [13].

Pigmento	Modificação
Fosfatos de zinco e alumínio	Com fosfato de alumínio
Fosfato de zinco básico	Com substâncias básicas (como hidróxido de zinco)
	Com compostos orgânicos tratados
	Com molibdato de zinco ou cálcio
	Com borato de zinco
	Com fosfato de ferro
	Com fosfato de cálcio
	Com fosfato de potássio
	Com fosfato de bário
	Com fosfato de alumínio e molibdato de zinco
	Com compostos inorgânicos tratados
Fosfatos “zinc free”	Alterando o catião, por exemplo: fosfato de cálcio e/ou fosfato de magnésio
Fosfatos silicatos de zinco	Com silicato de cálcio e fosfato de estrôncio
	Com fosfato de bário
	Com carbonato de cálcio
Fosfatos silicatos “zinc free”	Variação do catião, por exemplo fosfato silicato de cálcio
	Com fosfato de bário
	Com fosfato de estrôncio

Uma possível estratégia será utilizar de forma sinérgica inibidores de corrosão inorgânicos com inibidores de corrosão orgânicos. Relativamente aos inibidores inorgânicos salientam-se os pigmentos anticorrosivos referidos anteriormente. Já relativamente aos inibidores

orgânicos muitas vezes os fabricantes não divulgam a composição química para manter o “segredo do negócio”, mas alguns dos mais comuns são o sal de zinco de ácido 5-nitroisoftálico ou do ácido cianúrico, derivados do ácido succínico e os seus sais aminados. Uma outra estratégia serão os chamados pigmentos anticorrosivos de alto espectro (uso universal). Estes são produtos de alta performance baseados num sistema em camada com pigmentos inibidores de corrosão em núcleos inertes. Alguns têm pós-tratamentos superficiais com compostos orgânicos ou organometálicos. Geralmente estes produtos têm um bom desempenho em diversos tipos de resinas e diversos tipos de ambientes.

2.2.1.2. Proteção catódica

A proteção catódica utiliza pigmentos muitas vezes referidos como “sacrificiais”. Neste caso é utilizado o zinco em pó, este tem um potencial eletroquímico inferior ao do ferro. Assim o ferro/aço quando em contacto com o zinco passa a cátodo e o zinco a ânodo. A proteção catódica é apenas possível se as partículas de zinco estiverem em contacto elétrico entre elas e com o substrato metálico. O requisito básico da proteção catódica é que o metal utilizado para a proteção seja mais reativo electroquimicamente do que o metal do substrato. O zinco em pó é amplamente usado na proteção anticorrosiva.

2.2.1.3. Proteção por efeito barreira

Muito embora a aparência de uma superfície pintada possa parecer macroscopicamente impermeável, a verdade é que a um nível molecular ela é permeável a gases e eletrólitos devido a fenómenos de difusão e migração. Assim, alguns parâmetros poderão afetar esta permeabilidade, entre eles a espessura do filme de tinta, a aderência da tinta ao substrato, a concentração volumétrica de pigmentos (PVC) e também o tipo e forma dos pigmentos e cargas. O efeito barreira faz-se impedindo a difusão da humidade do oxigénio através de uma barreira constituída pela película de tinta (figura 2.10). Este efeito é conseguido através de partículas lamelares que aumentam o caminho necessário para as moléculas de água e oxigénio chegarem ao substrato metálico. Os pigmentos mais utilizados para este efeito são os óxidos de ferro micáceo e o alumínio. A utilização de talcos lamelares como cargas nos primários anticorrosivos também potencia este efeito [21].

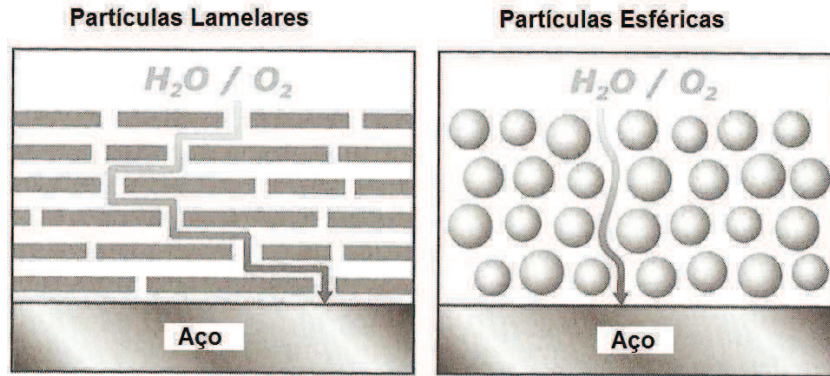


Figura 2.10. - Efeito barreira de pigmentos lamelares [13].

2.2.2. Parâmetros de formulação- PVC e CPVC.

Quando se formula uma tinta um parâmetro muito importante a ter em conta é a concentração volumétrica de pigmentos (PVC) e a relação desta com a concentração volumétrica de pigmentos crítica (CPVC).

A PVC é a razão entre o volume de pigmentos e outras partículas sólidas numa tinta e o volume total de matéria não volátil (equação 2.6). Já a CPVC é o valor particular da PVC no qual os espaços vazios entre as partículas sólidas estão totalmente preenchidos com ligante. Acima deste valor, algumas propriedades da tinta sofrem alterações significativas [10].

$$PVC (\%) = \frac{\sum V_{\text{pigmentos}} + \sum V_{\text{cargas}}}{\sum V_{\text{pigmentos}} + \sum V_{\text{cargas}} + \sum V_{\text{resinas}}} \times 100 \quad (\text{Equação 2.6})$$

A CPVC pode ser estimada através do valor de absorção de óleo do pigmento (equação 2.7). Se a tinta contém mais do que um pigmento ou carga, pode ser calculado um valor médio, muito embora isto possa levar a alguma imprecisão do valor (especialmente quando temos pigmentos e cargas com diferentes tamanhos e formas). Determinar o valor de absorção de óleo da mistura é um caminho mais correto [8].

Outros métodos para determinar a CPVC podem ser considerados, mas geralmente a seguinte relação pode ser aplicada:

$$CPVC (\%) = \frac{100\%}{1 + \frac{\rho_{\text{pigmentos}}}{\rho_{\text{resinas}}} \times \frac{AO}{100}} \quad (\text{Equação 2.7})$$

Em que AO é o valor de absorção de óleo do pigmento, $\rho_{\text{pigmentos}}$ é a densidade do pigmento e ρ_{resina} é o valor da densidade da resina.

Sozinha a PVC ou a CPVC não tem grande valor. Já a posição da PVC em relação à CPVC é muito mais importante. Esta razão PVC/CPVC (equação 2.8) é umas das características que mais influencia as propriedades da película.

$$\text{Razão PVC/CPVC} = \frac{PVC}{CPVC} \quad (\text{Equação 2.8})$$

O volume total de uma película seca de tinta consiste no volume dos componentes não voláteis de resina, das cargas e dos pigmentos (se forem desprezados os aditivos não voláteis que geralmente são utilizados numa reduzida percentagem comparativamente aos anteriores). Assume-se que num filme de tinta todas as partículas de pigmento estão envolvidas por uma fina camada, adsorvida, de componentes não voláteis da resina. Estes componentes consistem maioritariamente de aditivos dispersantes e molhantes. A quantidade destes componentes depende da área superficial específica do pigmento e também das suas propriedades químicas. A valores de PVC baixos, as partículas de pigmento isoladas com as respectivas camadas adsorvidas, que não estão em contacto umas com as outras, estão intercaladas no filme de ligante. Desta forma as propriedades da resina são as dominantes, e o filme correspondente tem uma aparência livre de poros e com brilho (figura 2.11).

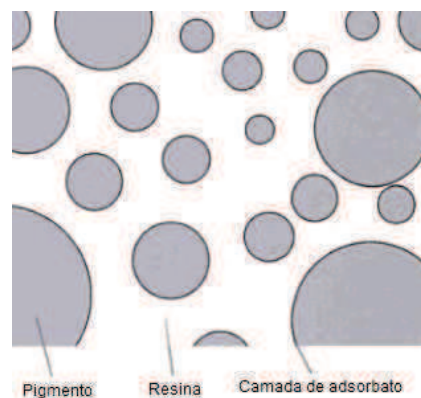


Figura 2.11. - Aparência morfológica de uma tinta abaixo da CPVC (adaptado de [8]).

À medida que a PVC aumenta, as partículas sólidas ficam cada vez mais juntas e o volume de resina livre diminui. Acima de uma determinada PVC, o volume de pigmento é tão grande que as partículas estão em contacto umas com as outras. Assim, elas estão apenas separadas pelas finas camadas de adsorvente; existe apenas ligante suficiente para preencher todos espaços vazios entre as partículas. O filme resultante é mate mas de qualquer forma coeso. A PVC é igual à CPVC (figura 2.12).

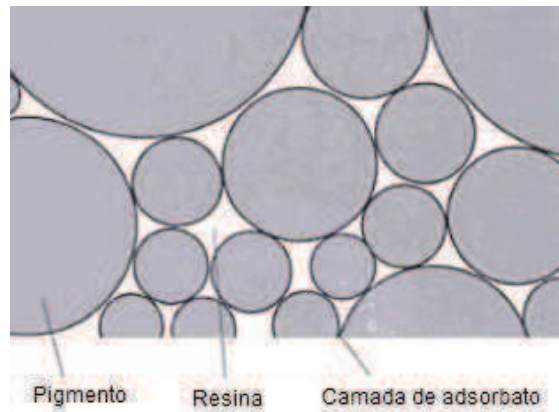


Figura 2.12. - Aparência morfológica de uma tinta na CPVC (adaptado de [8]).

Enquanto a PVC continua a aumentar, o volume de ligante já não é suficiente para encher os espaços vazios entre as partículas de pigmentos, e alguns espaços ficam com ar. Neste caso a PVC é supercrítica. O filme é poroso e fracamente ligado pela resina (figura 2.13).

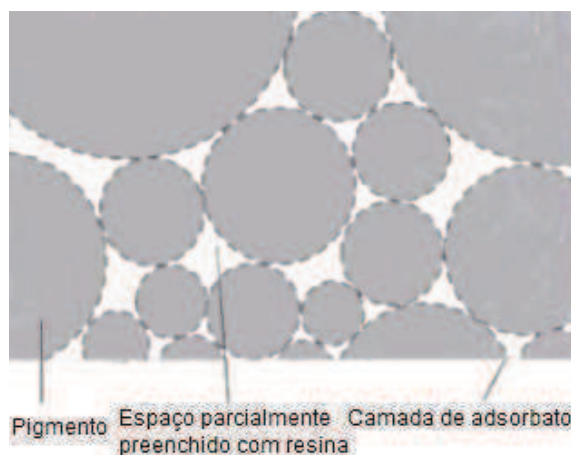


Figura 2.13. - Aparência morfológica de uma tinta acima da CPVC (adaptado de [8]).

Já em 1949, Asbek e Van Loo demonstraram que várias propriedades da película, como a resistência à corrosão, podem ser significativamente alteradas em função da PVC e dentro de um pequeno intervalo entre a CPVC (figura 2.14). A localização da CPVC é resultado de vários fatores, incluindo o tamanho de partícula, distribuição do tamanho de partícula, forma da partícula bem como das propriedades químicas da superfície da partícula.

Em primários anticorrosivos o objetivo é atingir um empacotamento ótimo das partículas utilizando para isso uma mistura de cargas e pigmentos com diferentes tamanhos de partícula. O aumento da PVC facilita a permeabilidade da água com a consequente diminuição da resistência da tinta [22].

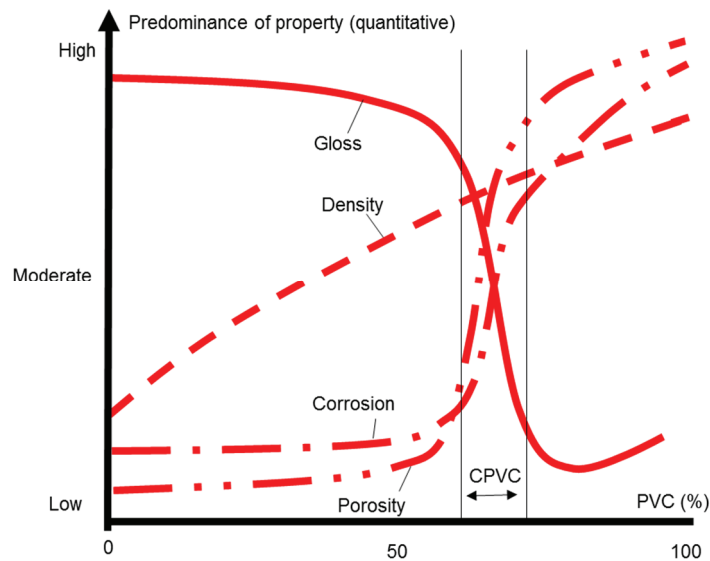


Figura 2.14. - Variação das propriedades da tinta em função da PVC (adaptado de [8]).

Como referido anteriormente com exceção do valor máximo e mínimo (0% e 100%) o valor da PVC sozinha não tem grande significado. Por exemplo, um valor de PVC de 65% pode ser muito abaixo, ou muito perto ou até acima da CPVC. Sem saber a sua posição relativamente à CPVC não podem ser tiradas grandes conclusões no que diz respeito à sua relação com as propriedades da película. Isto apenas é possível com a razão entre a PVC e a CPVC (equação 2.8). Os vários tipos de tinta e primários têm valores típicos para esta relação (figura 2.15). Os primários anticorrosivos têm que ser o mais compactos possível para se conseguir um efeito barreira na proteção. Ao mesmo tempo, têm que estar bem ligados com a resina. Alguns autores utilizam o conceito de “janela de formulação”. Este termo significa o intervalo de valores de PVC em que o pigmento anticorrosivo terá o comportamento ótimo. Os valores da razão PVC/CPVC típicos destes produtos, referidos na literatura, estão entre 0,70 e 0,95 [8].

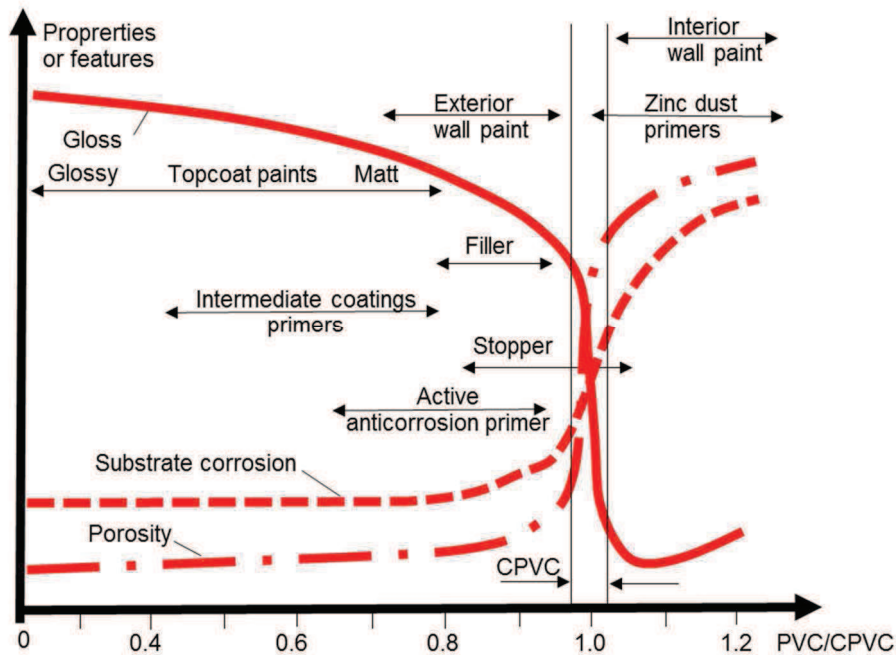


Figura 2.15. - Variação da razão PVC/CPVC em diversos produtos típicos da indústria (adaptado de [8]).

2.3. Propriedades mecânicas das películas de tinta.

As propriedades mecânicas dos filmes de tintas são de grande importância na manutenção das funções protetoras e decorativas. Os filmes de tinta estão sujeitos a uma grande variedade de forças mecânicas e deformações. Eles tanto podem sofrer forças intensas concentradas numa muito pequena área superficial e de duração curta (como o caso de pequenas pedras na pintura de um automóvel), como podem estar sujeitos a longos ciclos de deformação (como tintas para madeira e alvenaria que expandem e contraem em resultado da dilatação dos materiais devido às diferenças de temperatura) [7].

2.3.1. Aderência

Com o objetivo de proteger o substrato e criar uma aparência ótica perfeita, as tintas devem aderir ao substrato de uma forma forte e permanente. A norma NP ISO 41:1982 define aderência como “Propriedade de uma película, resultante do conjunto das forças de ligação que se desenvolvem entre essa película e a sua base de aplicação” [10].

A adesão de um filme de tinta ao substrato depende fortemente da natureza química dos materiais envolvidos. A ancoragem mecânica e os processos de difusão na interface (dependendo do substrato) também podem contribuir para a adesão. Em todos os casos, o

foco está na interface entre a tinta e o substrato [23]. Na figura 2.16. demonstram-se alternativas possíveis para aumentar a adesão.

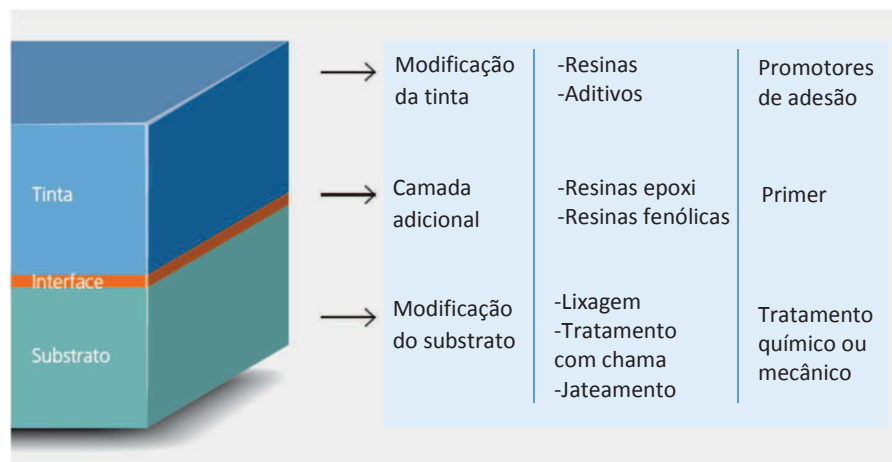


Figura 2.16. - Possíveis alternativas para aumentar a aderência do filme de tinta [23].

De forma a poderem ter a sua performance ideal, os primários têm que aderir satisfatoriamente ao substrato. Existem várias formas (procedimentos) de medir a adesão de uma camada de tinta a um substrato, neste trabalho será utilizado o teste da quadrícula (figura 2.17). Este é um método simples para a avaliação da aderência.

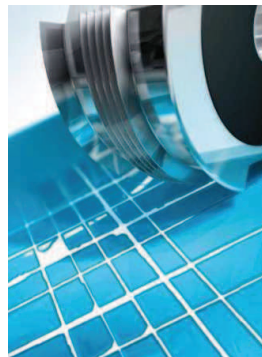
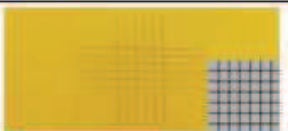


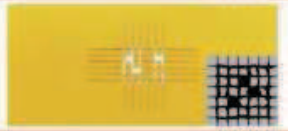



Figura 2.17. – Teste da quadrícula [24].

Este teste consiste em fazer um corte cruzado até ao substrato, e remover os pedaços que não aderiram com fita-cola. Os resultados são avaliados tendo em conta a quantidade de película que é removida. Desta forma, segundo a ISO 2409 os resultados têm as classificações que podem ser vistas na tabela seguinte.

Tabela 2.3. - Avaliação de resultados segundo a ISO 2409 [24].

	Classe 0: Os cantos dos cortes cruzados estão intactos.
	Classe 1: Remoção de pedaços de película na intersecção dos cortes. Uma área não superior a 5% é afetada.
	Classe 2: A camada de tinta cedeu nas intersecções e ao longo dos contornos. A área afetada situa-se entre os 5% e os 15%.
	Classe 3: Perda de camada de tinta em diferentes partes dos quadrados. A afetada situa-se entre os 15% e os 35%.
	Classe 4: Alguns quadrados perderam camada de tinta, parcialmente e totalmente. A afetada situa-se entre os 35% e os 65%.
	Classe 5: Qualquer grau de remoção de camada que não cabe sequer na classe 4.

2.3.2. Dureza

Segundo a norma NP ISO 41:1982 a dureza de uma película é uma “propriedade de uma película que lhe permite resistir a esforços concentrados sem se alterar” [10]. A norma DIN 55945 define dureza como a resistência de uma película a uma força mecânica, como pressão, esfrega, ou riscagem. A dureza é uma propriedade importante pois indica a fragilidade da película e está relacionada com a permeabilidade à água [25]. Vários métodos podem ser utilizados como “dureza lápis”, a dureza pendular e outros. O método da dureza pendular segue os métodos descritos por König e Persoz (figura 2.18.).



Figura 2.18. - Equipamento para medição da dureza pendular [24].

Este método avalia a dureza medindo o tempo de amortecimento de um pêndulo oscilante (figura 2.19). Uma relação física pode ser feita entre o tempo de oscilação, a amplitude e as dimensões geométricas do pêndulo. Quando o pêndulo inicia o seu movimento, a bola rola na superfície da película aplicando pressão na mesma. Dependendo das forças elásticas da película, o amortecimento será maior ou menor. Se não existirem forças elásticas o movimento do pêndulo será rapidamente amortecido.

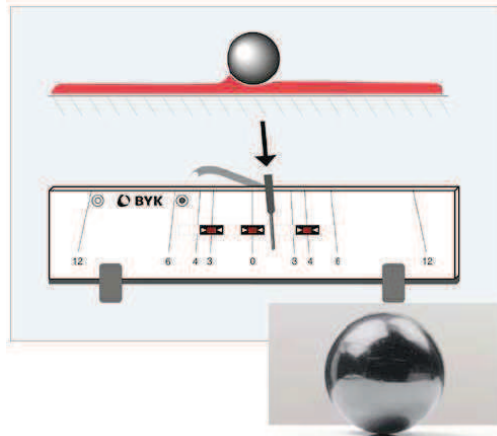


Figura 2.19. - Esquema representativo da medição da dureza pendular [24].

2.3.3. Flexibilidade

Existem vários métodos para testar a resistência de uma película de tinta à fissuração ou descolamento do substrato, sob diferentes condições de deformação (mandril cilíndrico, resistência ao choque, resistência ao embutimento). Estes são testes empíricos. O teste de flexibilidade ao mandril cilíndrico (figura 2.20) consiste em dobrar uma chapa onde se aplicou uma camada de tinta utilizando cilindros de vários diâmetros. Obtém-se assim uma indicação

da resistência ao alongamento do filme. Importa controlar a temperatura e a velocidade de dobragem da chapa para obter resultados comparáveis [7].



Figura 2.20. - Mandril cilíndrico [24].

A resistência do filme é assim avaliada segundo o cilindro de menor diâmetro que não provocou defeitos na película (figura 2.21).



Figura 2.21. - Exemplo de rutura de uma película no teste de flexibilidade [24].

2.3.4. Resistência ao choque

Esta é uma propriedade importante para todos os tipos de tintas. É muito difícil obter uma boa dureza e ao mesmo tempo uma boa resistência ao choque, dado que é mais fácil que a película absorva o choque se for macia e assim deformável com o impacto. Avalia-se a rutura do filme de tinta quando sujeito a um impacto (figura 2.22). O teste consiste em deixar cair um peso (1kg) sobre a película de uma determinada altura (figura 2.23). A resistência do filme será então a altura máxima para a qual não se verifica a rutura do filme, medida em kg.cm. Esta resistência é normalmente medida de forma direta (impacto direto no filme) e de forma inversa (impacto no substrato, com a película do lado oposto ao impacto).



Figura 2.22. - Exemplo de resultado do teste de resistência ao choque [24].



Figura 2.23. - Aparelho para medir a resistência ao impacto [24].

2.4. Caracterização das propriedades anticorrosivas

As propriedades anticorrosivas de um filme de tinta podem ser medidas fundamentalmente através de três tipos de testes: testes de envelhecimento acelerado, testes eletroquímicos e testes de exposição ao ar livre. Dentro destes testes existem diversas técnicas. Os testes de envelhecimento acelerado incluem métodos como: nevoeiro salino, teste de corrosão filiforme, *Prohesion*, teste UV, etc. Como exemplo de técnicas eletroquímicas vulgarmente utilizadas na área da corrosão são a voltametria cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica. Estudos relativos a estes métodos de medição concluíram que existe uma boa correlação entre os testes de nevoeiro salino e testes eletroquímicos [19]. Os testes de exposição ao ar livre são como o próprio nome indica testes em condições reais mas muito mais morosas quando comparados com os referidos anteriormente (tabela 2.4.).

Tabela 2.4. - Comparação entre os tempos médios de ensaio para os diferentes métodos usados para caracterizar a resistência à corrosão [11].

Teste	Tempo médio (dias)
Espectroscopia de impedância eletroquímica	10
Nevoeiro salino	42
Teste ao ar livre	365-730

2.4.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é geralmente definida como a oposição total que um dispositivo ou circuito oferece à passagem de uma corrente, a uma dada frequência. A norma ISO 16773-1 define EIS como uma técnica que permite registar o espectro de impedância de um sistema eletroquímico em função da frequência do sinal aplicado e permite também que esse espectro obtido seja analisado através de funções de transferência [26]. Um sistema eletroquímico é definido como um processo ou fatores que afetam o transporte de cargas através de interfaces entre fases químicas. A técnica de EIS permite a observação do sistema em análise perto do seu estado estacionário através da aplicação de sinais de pequena amplitude. É uma técnica não destrutiva muito utilizada para estudar a degradação de revestimentos por corrosão [27, 28]. De uma forma prática é possível afirmar que a técnica de EIS dá uma medida da resistência da película de tinta ao transporte de água e iónico.

A EIS consiste na aplicação de uma pequena perturbação (onda sinusoidal) ao sistema (equação 2.9), sendo a resposta também uma onda sinusoidal (equação 2.10).

$$E(t) = E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{Equação 2.9})$$

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{Equação 2.10})$$

Pela lei de Ohm é possível escrever que a impedância (Z) é a razão entre $E(t)$ e $I(t)$. A impedância expressa-se como uma função complexa (equações 2.10 e 2.12) onde j representa uma unidade imaginária ($j = \sqrt{-1}$).

$$E(t) = E_0 \cdot \exp(j\omega t) \quad (\text{Equação 2.11})$$

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(j\omega t - j\phi) \quad (\text{Equação 2.12})$$

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0}{I_0} \exp(j\phi) = \frac{E_0}{I_0} (\cos \phi + j \sin \phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) = Z' + jZ''$$

O ângulo de fase (ϕ) é: $\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$ (Equação 2.13)

O módulo da impedância $|Z|$ é: $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$ (Equação 2.14)

A representação gráfica da impedância é normalmente feita de duas formas: diagrama de Nyquist e diagramas de Bode.

No diagrama de Nyquist (figura 2.24) representa-se $-Z''$ em função de Z' para cada frequência (ω). Já os diagramas de bode são dois diagramas, um em que se representa $|Z|$ em função de ω (ambos em escala logarítmica), e outro em que se representa o diagrama de fase (ϕ) em função de ω (em escala logarítmica) (figura 2.24).

A utilização desta técnica para avaliar as propriedades anticorrosivas de revestimentos (tintas, primários) é desde há muito uma das aplicações de maior sucesso [29]. É muito útil para avaliar as propriedades dos revestimentos aplicados em substratos metálicos e as suas alterações durante a exposição a um meio corrosivo, ou seja, para monitorizar a atividade eletroquímica que ocorre na interface tinta-metal.

Nos diagramas de Bode e Nyquist da figura 2.24. é visível a degradação do revestimento desde a curva (1) até à curva (3). Valores mais elevados de impedância estão relacionados com melhor resistência à corrosão.

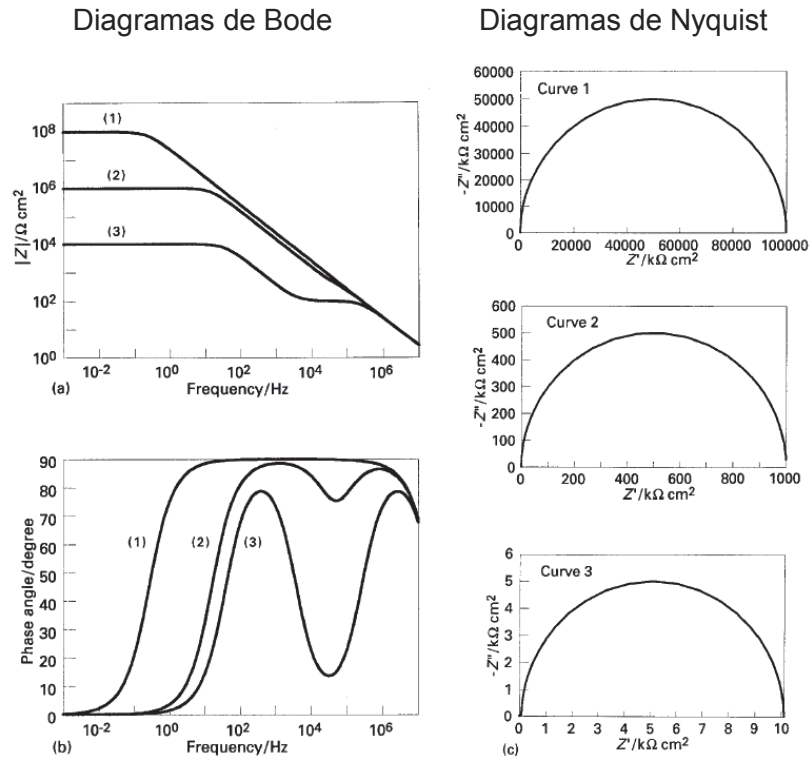


Figura 2.24. - Representações teóricas de diagramas de Bode e Nyquist [29].

2.4.2. Envelhecimento acelerado - Nevoeiro Salino

O teste em câmara de nevoeiro salino (figura 2.25) foi desenvolvido no início do século 20. Este teste consiste em criar um ambiente controlado corrosivo para que se consiga obter uma relação entre o material e a resistência á corrosão. Assim uma solução salina é atomizada e a amostra é exposta a este ambiente durante um determinado tempo.

O teste de nevoeiro salino é amplamente utilizado para medir a resistência à corrosão dos revestimentos.

A norma ISO 9227:2006 é geralmente seguida como o procedimento de referência. Esta norma considera três tipos de teste em nevoeiro salino: nevoeiro salino neutro; nevoeiro salino com ácido acético e nevoeiro salino com ácido acético e acelerado com cobre. O nevoeiro salino neutro é recomendado para testes em metais revestidos com tintas [13,30].



Figura 2.25. - Exemplo de uma câmara de nevoeiro salino [31].

2.4.3. Teste ao ar livre

Muito embora os testes de envelhecimento acelerado, ou mesmo os testes eletroquímicos, serem necessários e muito utilizados, eles fornecem apenas uma descrição limitada de uma realidade muito complexa. Desta forma, muitas vezes utilizam-se os testes em exposição ao ar livre (figura 2.26). Estes testes podem ser realizados tendo em conta os mais variados climas e ambientes corrosivos; consistem apenas na exposição de amostras ao meio ambiente, sendo que deverão ser cumpridas algumas especificações, como o ângulo de inclinação. Os testes de exposição ao ar livre podem ainda ser combinados com uma contaminação salina que é pulverizada regularmente nas amostras. Assim acelera-se o processo de corrosão que em vez de demorar anos pode demorar apenas meses [13].



Figura 2.26. - Exemplo de teste de exposição ao ar livre [32]

3. Materiais e métodos

Como referido anteriormente as propriedades do primário anticorrosivo que se pretende desenvolver dependem principalmente da resina e do pigmento anticorrosivo, dado que estes, e a respetiva razão PVC/CPVC determinam as propriedades mecânicas e anticorrosivas.

Inicialmente testou-se a sinergia entre a resina de PVB quando misturada com resinas epoxídicas, fenólicas, nitrocelulose e poliisocianatos (considerando uma gama de variação de 20% a 70%), e também a forma como a concentração de ácido fosfórico (testada entre 2% e 20%) no catalisador influencia as propriedades mecânicas e a resistência química. Posteriormente testaram-se três pigmentos anticorrosivos, avaliando as propriedades anticorrosivas e mecânicas a diferentes razões PVC/CPVC (0,60, 0,80 e 1,15). As propriedades anticorrosivas foram medidas por EIS e Nevoeiro salino.

3.1. Substrato e preparação da superfície

Todas as aplicações destinadas aos testes de corrosão foram feitas em chapas de aço de baixo teor de carbono de 7×12 cm e espessura 2 mm.

As aplicações para os testes mecânicos foram efetuadas em chapas de aço de baixo teor de carbono com tratamento superficial de estanho, de dimensão 10×15 cm e 0,3 mm de espessura.

A preparação da superfície é de vital importância na proteção anticorrosiva de metais quando se pretende obter a máxima durabilidade do revestimento. Alguns autores consideram a preparação da superfície como o fator que isoladamente mais afeta a longevidade de um esquema de pintura considerando-a tão importante como o sistema de pintura utilizado [9]. Geralmente utilizam-se tanto métodos químicos como métodos mecânicos. Os principais objetivos da preparação da superfície são a remoção de contaminantes e a melhoria da aderência. Os substratos metálicos podem conter diversos tipos de contaminantes na sua superfície, entre eles óleos, gorduras, produtos de corrosão, pó e restos de outras tintas. Para que a tinta adira corretamente estes terão que ser removidos. Podem, assim, ser utilizados métodos químicos de limpeza (lavagem ou desengorduramento). Em casos mais difíceis podem ser utilizados métodos físicos como limpeza por jato abrasivo ou decapagem com jato de ar. A preparação da superfície poderá incluir a lixagem da superfície com vista a melhorar a aderência, dado que aumentando a área superficial melhora-se a aderência ao substrato.

Neste trabalho todas as chapas utilizadas foram desengorduradas com o desengordurante TINTALCLEAN da Tintal (este é um produto à base de hexano e tolueno) dado que estas não

apresentavam nenhum contaminante visível e seguidamente fez-se a lixagem da superfície com lixa para metal de grão 220 da marca Luzostela.

3.2. Componentes da formulação

As propriedades dos primários anticorrosivos dependem principalmente do tipo de resina e do tipo de pigmento. O sistema proposto neste trabalho é baseado em resinas de PVB (figura 3.1).



Figura 3.1. - Aspeto da resina PVB [12].

Inicialmente testou-se o efeito da concentração de ácido fosfórico (de 2% a 20%) no catalisador. Caracterizando as propriedades mecânicas (aderência, dureza, resistência ao choque e flexibilidade) e resistência química quando o PVB é misturado com outras resinas na proporção 50:50, as resinas testadas foram: resina fenólica, resina epoxídica, resina de nitrocelulose e resina de poliisocianato. Posteriormente testaram-se as mesmas propriedades variando a concentração das misturas do PVB com as resinas referidas anteriormente (utilizando a concentração de ácido fosfórico ótima). As resinas testadas foram as mesmas: uma resina fenólica, uma resina epoxídica, uma resina de poliisocianato e uma resina de nitrocelulose. Em todas elas a gama de concentrações testadas foram de 20% a 70%.

Neste estudo testaram-se três pigmentos inibidores da corrosão: fosfato de zinco e ferro (ZF), fosfosilicato de estrôncio e cálcio (EC) e ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio (ZCEA) (considerado como um produto anticorrosivo de largo espectro). Variou-se a razão PVC/CPVP (de 0,60 a 1,15) e mediram-se as propriedades anticorrosivas e mecânicas. As propriedades destes pigmentos são apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1. - Características dos pigmentos utilizados.

Propriedade	ZF ^a [33]	EC ^b [34]	ZCEA ^c [35]
Massa volúmica (g/cm ³)	3,00	2,92	3,5
Absorção de óleo (g/100g)	47,00	45,00	30,00
Tamanho médio de partícula (µm)	---	1,03	2,0-3,5
pH	7,5	9,5	6,5-8,0
Condutividade (µS/cm)	408	328	100
Solubilidade em água (mg/100ml)	6.5	15	---
Zinco (% de ZnO)	32,5	---	35,5-39,0
Alumínio (% de Al ₂ O ₃)	---	---	2,0-4,0
Silício (% de SiO ₂)	---	---	14,4-17,0
Fosforo (% de P ₂ O ₅)	---	---	16,5-19,5
Cálcio (% de CaO)	---	35,8	13,0-16,0
Estrôncio (% de SrO)	---	10,9	4,0-6,0
Ferro (% de Fe ₂ O ₃)	35,0	---	---

^afosfato de zinco e ferro; ^bfosfosilicato de estrôncio e cálcio; ^cortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio

A formulação inclui ainda talcos lamelares, para potenciar o efeito barreira do primário [21]. Quimicamente o talco é silicato de magnésio hidratado, este está disponível com diferentes formas de partículas, é inerte e tem baixo custo. Para além disso as partículas são fáceis de dispersar na tinta e possuem propriedades antisedimentantes.

3.3. Preparação das formulações

Todos os ensaios foram realizados segundo a seguinte ordem: preparação de uma solução de PVB com tolueno (99,8%; Petrogal) e isopropanol (99,7%; Sociedade Portuguesa de Drogas). A esta solução adicionaram-se os pigmentos, cargas e aditivos com a posterior moagem dos mesmos num moinho de esferas (figura 3.2), que possui camisa de arrefecimento a água fria. A moagem dos pigmentos e cargas tem a duração de cerca de uma hora sendo o grau de dispersão pretendido < 20 µm. Para finalizar adiciona-se o diluente restante.



Figura 3.2. Dispersor e moinho de esferas (Borges e Valverde).

3.3.1. Estudo da concentração ótima de ácido fosfórico

Como visto anteriormente as resinas de PVB podem ser utilizadas conjuntamente com resinas fenólicas, melaminas, epoxídicas, poliisocianatos e outras para melhorar as características produto final (mecânicas e resistência química). Estas necessitam de um catalisador de ácido fosfórico. Este catalisador foi formulado diluindo o ácido fosfórico (85%; Sociedade Portuense de Drogas) em butanol (99,5% Sapec Química) e isopropanol (99,7%; Sociedade Portuense de Drogas). O procedimento experimental para a formulação do primário consistiu na mistura da resina PVB com as cargas, pigmentos e solventes, a moagem das mesmas. A resina da mistura a testar e que pretendemos estudar é adicionada no acabamento.

As aplicações do primário foram feitas misturando o catalisador na proporção 1:1. Formularam-se catalisadores com concentrações de 0%, 2%, 5%, 7%, 10% e 20% (relativamente á percentagem de PVB). Estes catalisadores foram testados com primário formulados com PVB e com PVB misturado com outras resinas (tabela 3.2). Utilizou-se a proporção de 50:50 entre resinas quando misturado o PVB com outras resinas. A razão PVC/CPVC do primário manteve-se em 0,80. Nestas formulações utilizou-se o pigmento anticorrosivo fosfato de zinco e ferro (ZF).

Tabela 3.2. - Ensaio para o estudo da % ótica de ácido fosfórico

1	PVB
2	PVB : Resina de nitrocelulose
3	PVB : Resina fenólica
4	PVB : Resina epóxi
5	PVB : Resina poliisocianato

Avaliou-se a dureza e aderência com 1 e com 7 dias de secagem. A flexibilidade, a resistência ao choque e a resistência química mediram-se após 7 dias de secagem.

3.3.2. Estudo de aspetos sinérgicos da mistura de PVB com outras resinas.

Avaliaram-se os aspetos sinérgicos entre a resina PVB e as seguintes resinas: fenólica, nitrocelulose, epoxídica e poliisocianato. As percentagens utilizadas foram as seguintes: 0%; 20%; 40%; 50%; 70% (m:m). Estudaram-se as propriedades mecânicas e químicas. Avaliou-se a dureza e aderência com 1 e com 7 dias de secagem. A flexibilidade, a resistência ao choque e a resistência química mediram-se após 7 dias de secagem.

Em todos os ensaios realizados manteve-se constante a razão PVC/CPVC = 0,80 utilizando o pigmento anticorrosivo fosfato de zinco e ferro (ZF).

3.3.3. Estudo de pigmentos anticorrosivos a diferentes razões PVC/CPVC

As características dos pigmentos testados estão descritos na tabela 3.1. Para cada um deles foram testadas as seguintes razões PVC/CPVC: 0,60; 0,80 e 1,15 (tabela 3.3). Utilizando nestas formulações apenas a resina de PVB. Foram feitas aplicações em chapas de aço de baixo teor em carbono com espessura de 40-45 μm (duas réplicas). Foram medidas as propriedades mecânicas e anticorrosivas.

O primeiro objetivo foi analisar que valor de PVC/CPVC era mais favorável para as propriedades anticorrosivas, fazendo medições pelo método de EIS com 0, 15 e 30min de exposição. Após esse primeiro teste, caracterizaram-se as propriedades das amostras com um dia de exposição (testando as que deram melhores resultados no ensaio anterior). Estas foram também caracterizadas por nevoeiro salino. Para finalizar testou-se um aditivo inibidor de corrosão baseado em derivados de amina em solução de (2-metoximetiletoxi)propanol (Asconium-152 da Ascotec – Anticorrosive Additives) para ver se era possível melhorar as propriedades anticorrosivas através de sinérgias entre os pigmentos inorgânicos e aditivos orgânicos, testados por EIS e nevoeiro salino. Foram ainda testados e caracterizados três produtos da concorrência.

Tabela 3.3. - Razão PVC/CPVC para os pigmentos testados

PVC/CPVC	ZF			EC			ZCEA		
	0,6	0,8	1,15	0,6	0,8	1,15	0,6	0,8	1,15
PVC (%)	27,43	36,87	52,88	28,40	37,46	54,50	29,53	39,45	57,20
CPVC (%)	46,05	46,05	46,05	47,10	47,10	47,10	49,54	49,54	49,54

3.4. Aplicações

As aplicações nas chapas de aço de baixo teor de carbono foram feitas com pistola convencional. A espessura do filme aplicado foi de 40-45 μm , esta foi controlada com um medidor de espessura (figura 3.3.). Todas as aplicações foram realizadas em duplicado.



Figura 3.3. - Medidor de espessuras (Coating Thickness Gauge VF DC 8639).

3.5. Medição das propriedades químicas e mecânicas dos revestimentos.

3.5.1. Medição das propriedades mecânicas

Mediram-se as seguintes propriedades mecânicas: aderência, flexibilidade, resistência ao choque e dureza pendular.

A dureza pendular foi medida com recurso ao aparelho da Byk Instruments Type 8540 (figura 3.4). A resistência ao choque por impacto foi feita num aparelho da marca Ch. Braive (figura 3.4). Foram feitas duas medições em duas chapas para cada ensaio.

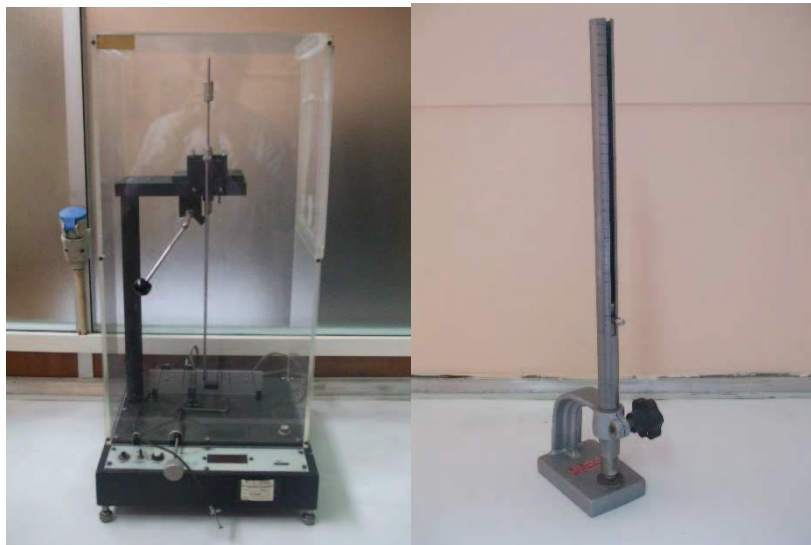


Figura 3.4. - Aparelho para medir a dureza pendular – Byk Instruments Type N.º8540 (esquerda); aparelho para medir a resistência ao choque – Ch. Braive (direita).

A aderência foi medida com recurso a um aparelho da Byk Instruments Type N.º3410 (figura 3.5) e a flexibilidade num mandril cilíndrico – Ch. Braive (figura 3.5). Em ambos os casos fizeram-se duas repetições.



Figura 3.5. - Mandril cilíndrico – Ch. Braive (esquerda); Aparelho para medir a dureza – Byk Type n.º3410 (direita).

3.5.2. Medição da resistência química

A medição da resistência química foi baseada no procedimento da norma *NP EN ISO 2812-3:2013 – Tintas e Vernizes: Determinação da resistência aos líquidos. Parte 3: Método do meio absorvente*. Esta norma estabelece um método para determinar a resistência dos revestimentos à ação de produtos líquidos ou pastosos. Este método permite avaliar os danos no substrato.

As chapas foram revestidas com o primário com uma espessura de 40-45 μm . Deixou-se secar ao ar durante 7 dias.

Foi mergulhado um disco de algodão num dos líquidos de ensaio, esperando que fique completamente impregnado com o líquido. Retirou-se o disco de algodão e removeu-se o excesso sem comprimir o mesmo. O mesmo foi feito para os restantes líquidos a testar. Colocaram-se os discos de algodão na chapa pintada tendo em conta que eles não se podem tocar entre si e que a distância às arestas da chapa não é inferior a 10mm. Cobriram-se os discos com vidros de relógio. Os ensaios tiveram a duração de 24h após as quais analisaram-se as superfícies. No fim destas 24h removeram-se os discos de algodão, e limpou-se a superfície com algodão seco. O critério adotado para avaliar a dimensão e intensidade dos defeitos foi feito numa escala de 0 a 5, em que 0 significa a ausência de alterações e 5 defeitos de tal forma graves que alteração adicional já não tem qualquer significado prático. Os valores intermédios foram definidos de maneira a permitirem uma diferenciação ótima dentro da classificação completa.

3.6. Medição das propriedades anticorrosivas

3.6.1. Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS)

Os testes de impedância foram realizados de acordo com a Norma ISO 16773: *Paints and varnishes: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens*.

Neste trabalho foi utilizada uma montagem com três elétrodos, elétrodo de trabalho (ET), elétrodo referência (ER) e contra elétrodo (CE) (figura 3.6).

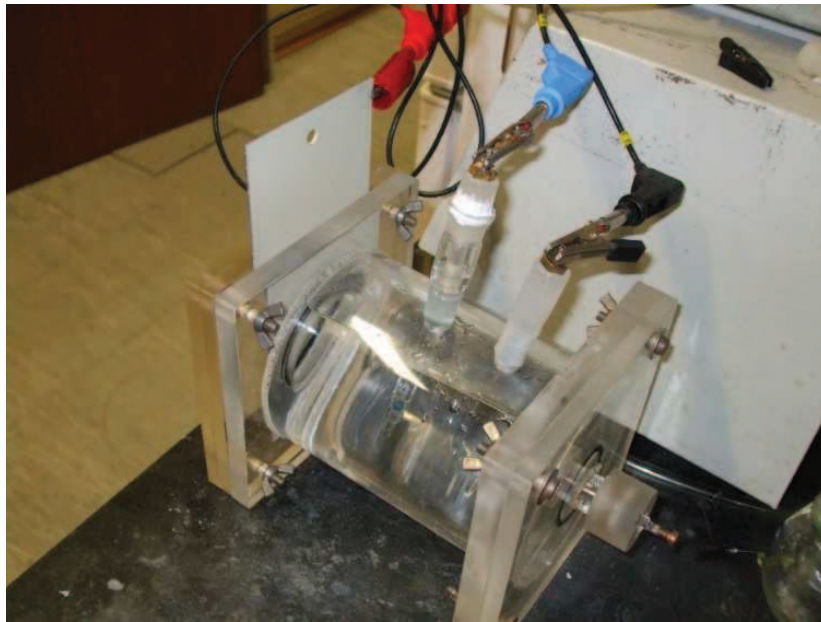


Figura 3.6. - Célula eletroquímica.

O ET consistiu na chapa com o revestimento a testar, o ER foi um elétrodo Ag/AgCl e o CE um elétrodo de grafite. A solução de eletrólito foi uma solução de NaCl de concentração 3,5% (m/v).

As medições foram realizadas com um tempo de relaxamento de 120 s de forma a estabilizar as cargas na solução de eletrólito. A gama de frequências utilizada foi de 0,1 Hz a 100 kHz. A amplitude da perturbação, tal como referido na norma 16773, foi de 20 mV.

As medições foram realizadas com recurso a um Potencióstato AutoLab PGSTAT128N (figura 3.7) fazendo uso do software Nova 1.6.

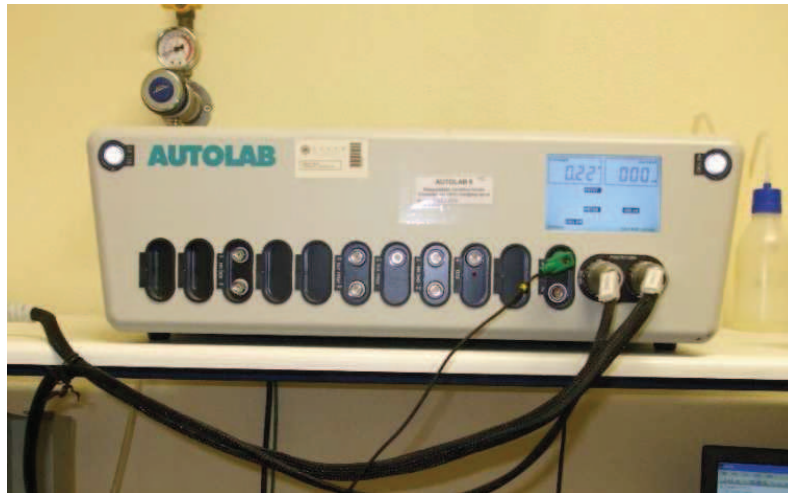


Figura 3.7. - Potencióstato Autolab PGSTAT128N

3.6.2. Envelhecimento acelerado - Nevoeiro Salino

Os testes de nevoeiro salino foram realizados em colaboração com a Ascotec – Anticorrosion Additives, France. O método de medição seguiu a norma ISO 9227. As aplicações foram feitas com a mesma espessura considerada no caso dos testes por EIS (40-45 μm). Os testes de nevoeiro salino neutro foram realizados por atomização de uma solução de NaCl de concentração 50 g/l a 35°C. As aplicações foram sujeitas ao nevoeiro salino por 75 h.

4. Resultados e discussão

4.1. Resultados e discussão da determinação da concentração ótima de ácido fosfórico

Verificou-se que, quer no primário formulado só com PVB quer nos primários formulados com PVB misturado outras resinas (fenólica, epoxídica, nitrocelulose e poliisocianato), houve um aumento da dureza quando se utiliza uma concentração na gama de 2-5% de ácido fosfórico no catalisador, mesmo que ligeiramente em alguns casos (figura 4.1). Para concentrações superiores a 5%, a dureza piora. Após 7 dias, os valores de dureza são mais elevados e continua-se a verificar uma pequena melhoria com 2 a 5% de ácido fosfórico. Os melhores resultados foram conseguidos com as resinas de poliisocianato e nitrocelulósica. A dureza a 7 dias do revestimento formulado com PVB e poliisocianato (na proporção 50:50) e aplicado com um catalisador de ácido fosfórico de concentração 5% dá uma dureza pendular de 91 segundos. No caso da nitrocelulose, com o catalisador com concentração de 2% (ácido fosfórico) a dureza pendular após 7 dias é de 90 segundos.

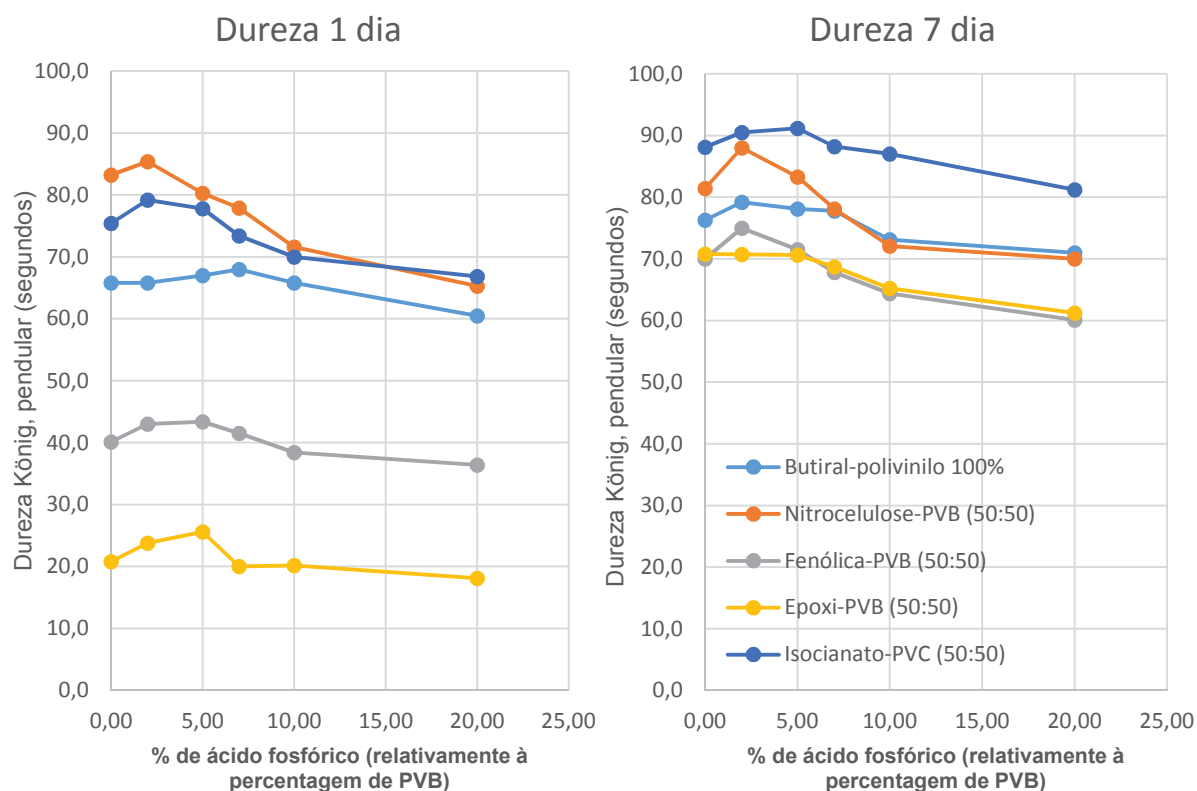


Figura 4.1. Dureza do revestimento após 1 e 7 dias em função da percentagem de ácido fosfórico para diferentes misturas de resinas.

Verifica-se um grande aumento de dureza do primeiro dia para os 7 dias no caso das resinas fenólicas e epoxídicas mas ainda assim não ficaram tão elevados como o primário formulado apenas com a resina de PVB.

Relativamente aos testes de aderência, a classificação foi feita mediante a tabela 2.3. Na figura 4.2. podem ser vistos casos representativos dessa classificação. Após 1 dia de secagem (tabela 4.1) verificou-se que a partir de 2% de ácido fosfórico as propriedades de aderência ao substrato pioram. O pior caso foi com a resina de nitrocelulose que com 2% de ácido fosfórico a aderência estava na classificação 1 mas com 5% fica na classificação 3. Com 7 dias de secagem a aderência melhorou em todos os casos (tabela 4.1), mas de qualquer forma os melhores resultados foram obtidos com a resina PVB sem mistura, que mesmo com uma concentração de ácido fosfórico no catalisador de 20% a aderência ao metal é perfeita (classificação 0). Com o PVB misturado com as resinas consideradas os resultados pioram também a partir dos 2%, ainda que menos pronunciadamente. O pior caso continua a ser a mistura com nitrocelulose, que com o catalisador com 2% a 5% de ácido fosfórico tem uma aderência a 7 dias de 1, mas após os 5% piora até aos 3.

O melhor caso das misturas com o PVB é o poliisocianato que qualquer que seja a concentração de ácido fosfórico no catalisador fica sempre com uma aderência perfeita (classificação 0).

É possível afirmar-se que, com a exceção da mistura do PVB com a resina fenólica, uma baixa concentração de ácido fosfórico (até 2%) não causa efeitos na aderência do produto.

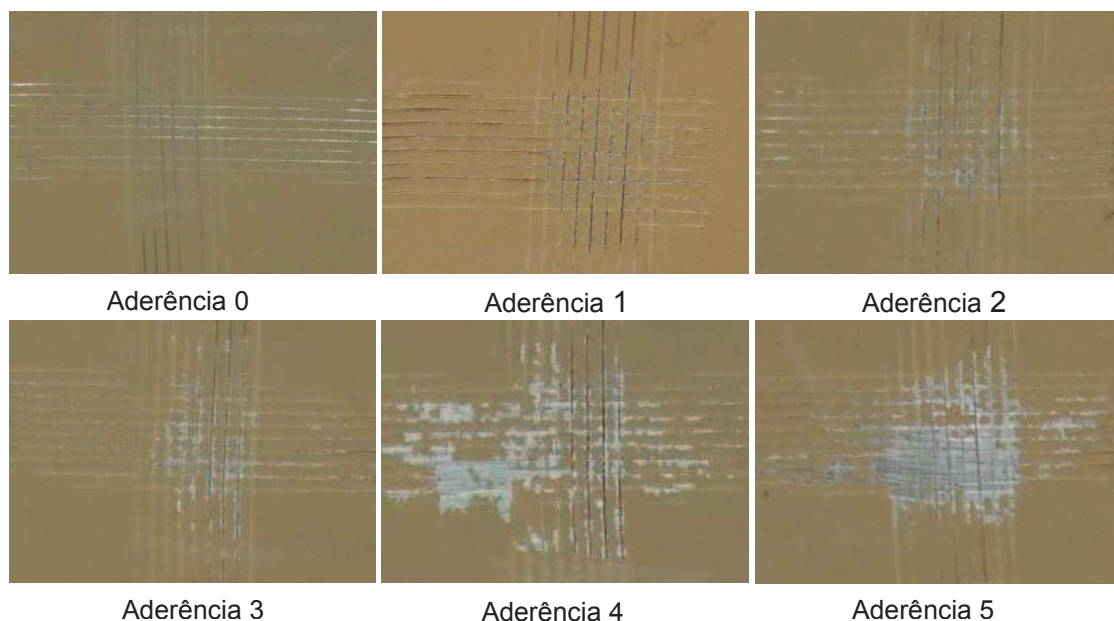


Figura 4.2. - Exemplos de classificação do teste de aderência.

Tabela 4.1. – Resultados dos testes de aderência do revestimento com 1 e 7 dias de secagem*.

Concentração de ácido fosfórico (% massa)	0%		2%		5%		7%		10%		20%	
	1	7	1	7	1	7	1	7	1	7	1	7
Polivinil butiral (PVB)	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	2	0
Nitrocelulose-PVB (50:50)	1	1	1	1	3	1	4	3	5	3	5	3
Fenólica-PVB (50:50)	0	0	2	1	2	1	2	2	3	2	3	2
Epoxi-PVB (50:50)	0	0	0	0	1	0	2	0	4	1	2	1
Poliisocianato-PVC (50:50)	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0

* 0 – Os cantos dos cortes cruzados estão intactos; 1 – Remoção de pedaços de película na intersecção dos cortes. Uma área não superior a 5% é afetada; 2 – A camada de tinta cedeu nas intersecções e ao longo dos contornos. A área afetada situa-se entre os 5% e os 15%; 3 – Perda de tinta em diferentes partes dos quadrados. A área afetada situa-se entre os 15% e os 35%; 4 – Alguns quadrados perderam camada de tinta, parcialmente e totalmente. A área afetada situa-se entre os 35% e os 65%. 5 – Qualquer grau de remoção que não cabe sequer na classe 4.

Relativamente aos ensaios de flexibilidade, na figura 4.3 podem ser vistos dois resultados representativos do teste de flexibilidade, um em que a película não cedeu (esquerda) e outro que cedeu com o cilindro de diâmetro 2 mm (direita). Verificou-se que com exceção dos produtos formulados com apenas PVB e da mistura com nitrocelulose, a concentração de ácido fosfórico não causa alterações na flexibilidade (tabela 4.2). O revestimento formulado com nitrocelulose perde flexibilidade logo com 2% de ácido fosfórico no catalisador (fissuração com o cilindro de 2mm). A perda de flexibilidade com a nitrocelulose pode ser melhorada com aditivos plastificantes que modificariam o aspeto mais rígido da película.



Figura 4.3. - Resultados representativos do teste de flexibilidade.

Tabela 4.2. - Flexibilidade do revestimento após 7 dias de secagem*.

Concentração de ácido fosfórico (% massa)	0%	2%	5%	7%	10%	20%
Polivinil butiral (PVB)	-	-	-	-	3	3
Nitrocelulose-PVB (50:50)	-	2	3	3	5	8
Fenólica-PVB (50:50)	-	-	-	-	-	-
Epoxi-PVB (50:50)	-	-	-	-	-	-
Poliisocianato-PVC (50:50)	-	-	-	-	-	-

* Resultados do teste de flexibilidade: diâmetro do cilindro do mandril cilíndrico mais pequeno que originou a fissuração do revestimentos, em milímetros. (-) Significa que não houve fissuração em nenhum cilindro.

No que diz respeito à resistência ao choque, na figura 4.4 estão dois exemplos de classificação do teste de resistência ao choque (frontal à esquerda e no verso à direita). Em ambos os casos o resultado com defeito na película encontra-se à esquerda. A resistência ao choque baixa com o aumento da concentração de ácido fosfórico (tabela 4.3). Nos ensaios com resinas fenólicas, epoxi e poliisocianatos este efeito é pouco pronunciado, mas nos ensaios com a resina nitrocelulósica e com a PVB sozinha a resistência ao choque baixou mais significativamente. No caso da resina de nitrocelulose a resistência ao choque baixou dos 30kg.cm para os 20kg.cm. Este resultado está ligado à maior rigidez da película que assim é mais quebradiça. Este resultado está de acordo com os resultados da flexibilidade e aderência, dado que também foi com estas misturas e percentagens de ácido fosfórico que se obtiveram os piores resultados de aderência.



Figura 4.4. - Exemplos de classificação da resistência ao choque (frontal à direita e no verso à esquerda)

Tabela 4.3. - Resistência ao choque do revestimento após 7 dias de secagem (kg.cm).

Concentração de ácido fosfórico (% massa)	0%	2%	5%	7%	10%	20%
Butiral-polivinilo	35	35	30	33	27	25
Nitrocelulose-PVB (50:50)	30	30	25	25	22	20
Fenólica-PVB (50:50)	33	33	33	30	30	30
Epoxi-PVB (50:50)	35	33	33	33	33	30
Poliisocianato-PVC (50:50)	35	35	35	35	35	35

A adição de ácido fosfórico tem como principal objetivo potenciar a resistência química do produto. Como referido no capítulo 3 o método utilizado foi o método do meio absorvente. Na figura 4.5. podem ser vistos exemplos de classificação de 0 a 5. Testaram-se os líquidos: água, etanol, diluente de limpeza (celuloso) e óleo de motor com um tempo de exposição de 24 horas.

Os ensaios realizados com água não demonstraram qualquer alteração na película ficando o filme intacto e sem qualquer marca ou mancha (tabela 4.4). Este comportamento foi verificado para qualquer mistura com resinas e com qualquer concentração de ácido fosfórico.

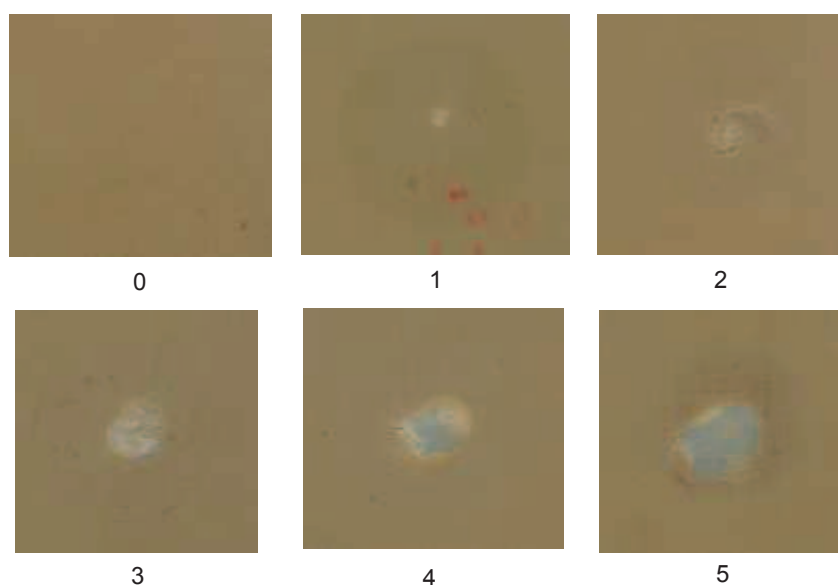


Figura 4.5. - Exemplos de classificação da resistência química.

Tabela 4.4. - Resistência do revestimento á água*.

Concentração de ácido fosfórico (% massa)	0%	2%	5%	7%	10%	20%
Polivinil butiral (PVB)	0	0	0	0	0	0
Nitrocelulose-PVB (50:50)	0	0	0	0	0	0
Fenólica-PVB (50:50)	0	0	0	0	0	0
Epoxi-PVB (50:50)	0	0	0	0	0	0
Poliisocianato-PVC (50:50)	0	0	0	0	0	0

* Método do meio absorvente (NP EN ISO 2812-3:2013) revestimento com 1 dia de exposição ao líquido. 0 - Significa a ausência de defeitos; 1 - Remoção de até 10% da área exposta; 2 - Remoção de 10% a 30% da área exposta; 3 - Remoção de 30 a 50% da área exposta; 4 - Remoção de 50% a 70% da área exposta; 5 - Remoção de 70 a 100% da área exposta.

As diferenças na resistência química foram visíveis quando se utilizou o etanol (tabela 4.5). A resina de PVB seja qual for a concentração de ácido fosfórico apresentou sempre muito má resistência química (classificação 5), o etanol amolece e dissolve o primário, de tal forma que quando se retira o disco de algodão remove-se o revestimento também. Aqui o efeito da reação do PVB com as resinas, juntamente com o ácido fosfórico já é perceptível. Com exceção

da nitrocelulose que não reage com o PVB todas as outras resinas com apenas uma pequena concentração de ácido fosfórico (2%) já melhoraram a resistência química, sendo o caso mais evidente o da resina de poliisocianato que com 2% de ácido fosfórico melhorou da classificação 5 para 3 e com 5% a resistência química melhorou até à classificação 1.

A resistência química ao diluente de limpeza não melhorou com o aumento da percentagem de ácido fosfórico (tabela 4.6). Tal como no caso da resina de PVB com o etanol, o diluente de limpeza amolece e dissolve o primário. Este diluente de limpeza é baseado em solventes nos quais a resina de PVB é muito solúvel. As misturas com outras resinas e percentagens de ácido fosfórico não surtem qualquer efeito.

Os resultados da resistência química ao óleo de motor melhoram muito com a adição de ácido fosfórico para as misturas do PVB com a resina fenólica, epoxídica e poliisocianato. Para estes casos o catalisador com 2% ácido fosfórico tem uma boa resistência ao óleo (classificação 1). Isto já não acontece com a resina de nitrocelulose e com apenas o PVB (tabela 4.7).

Tabela 4.5. - Resistência química ao etanol*.

Concentração de ácido fosfórico (% massa)	0%	2%	5%	7%	10%	20%
Polivinil butiral (PVB)	5	5	5	5	5	5
Nitrocelulose-PVB (50:50)	5	5	5	2	1	1
Fenólica-PVB (50:50)	5	4	3	3	2	1
Epoxi-PVB (50:50)	5	3	3	2	1	1
Poliisocianato-PVC (50:50)	5	3	1	1	1	1

* Método do meio absorvente (NP EN ISO 2812-3:2013) revestimento com 1 dia de exposição ao líquido. 0 - Significa a ausência de defeitos; 1 - Remoção de até 10% da área exposta; 2 - Remoção de 10% a 30% da área exposta; 3 - Remoção de 30 a 50% da área exposta; 4 - Remoção de 50% a 70% da área exposta; 5 - Remoção de 70 a 100% da área exposta.

Tabela 4.6. - Resistência química ao diluente celuloso*.

Concentração de ácido fosfórico (% massa)	0%	2%	5%	7%	10%	20%
Polivinil butiral (PVB)	5	5	5	5	5	5
Nitrocelulose-PVB (50:50)	5	5	5	5	5	5
Fenólica-PVB (50:50)	5	5	5	5	5	5
Epoxi-PVB (50:50)	5	5	5	5	5	5
Poliisocianato-PVC (50:50)	5	5	5	5	5	5

Tabela 4.7. - Resistência química a óleo de motor*.

Concentração de ácido fosfórico (% massa)	0%	2%	5%	7%	10%	20%
Polivinil butiral (PVB)	5	5	5	5	5	4
Nitrocelulose-PVB (50:50)	4	4	4	3	3	3
Fenólica-PVB (50:50)	1	1	1	0	0	0
Epoxi-PVB (50:50)	4	1	1	1	0	0
Poliisocianato-PVC (50:50)	2	1	0	0	0	0

* Método do meio absorvente (NP EN ISO 2812-3:2013) revestimento com 1 dia de exposição ao líquido. 0 - Significa a ausência de defeitos; 1 - Remoção de até 10% da área exposta; 2 - Remoção de 10% a 30% da área exposta; 3 - Remoção de 30 a 50% da área exposta; 4 - Remoção de 50% a 70% da área exposta; 5 - Remoção de 70 a 100% da área exposta.

Muito embora a bibliografia refira que a concentração ótima de ácido fosfórico no catalisador se situe entre 5% e 10%. Os resultados obtidos nas propriedades mecânicas mostraram que concentrações maiores do que 2% podem ser prejudiciais. Esta concentração de 2% já permite verificar melhorias na resistência química quando misturamos o PVB com resinas fenólicas, epoxídicas e de poliisocianato.

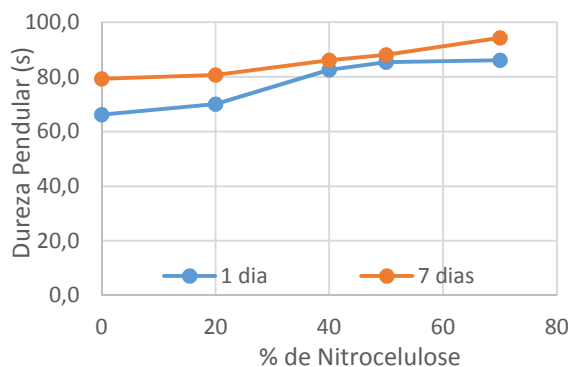
4.2. Resultados e discussão do estudo dos aspetos sinérgicos da mistura de PVB com outras resinas

Quando se testou a proporção entre PVB e as resinas (fenólicas, epoxídicas, nitrocelulose e poliisocianato) realizaram-se as aplicações utilizando o catalisador com a concentração de 2% (m/m) de ácido fosfórico.

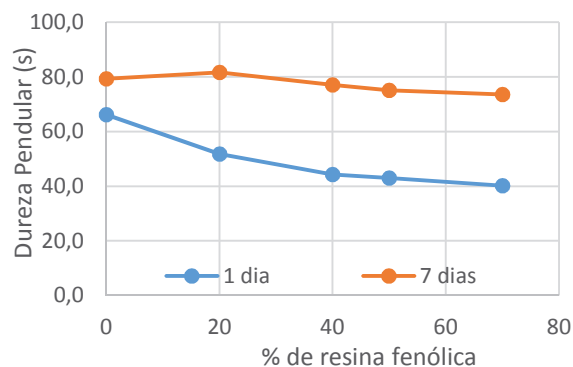
A análise da figura 4.6 mostra que a dureza do primário decresce com o aumento da proporção de resina epoxídica e fenólica; ao contrário no caso das resinas de nitrocelulose e poliisocianato a dureza aumenta.

No caso da resina de nitrocelulose não acontece reação entre os polímeros mas como a dureza da resina de nitrocelulose é superior, o aumento da percentagem desta resulta num aumento da dureza do produto. No caso do poliisocianato, o polímero resultante da reação (figura 3.4) é mais rígido e duro que o PVB sem mistura. O primário formulado apenas com PVB tem uma dureza pendular de 79 segundos (com 7 dias de secagem), quando formulado com o PVB e resinas de nitrocelulose ou poliisocianato pode chegar aos 94 segundos se se utilizar cerca de 70% (m/m) destas resinas.

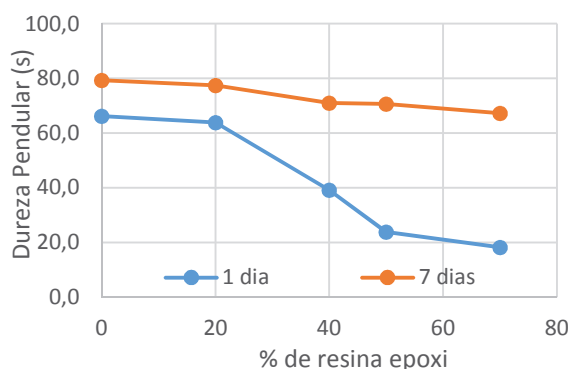
PVB com Nitrocelulose



PVB com Fenólica



PVB com Epoxi



PVB com Poliisocianato

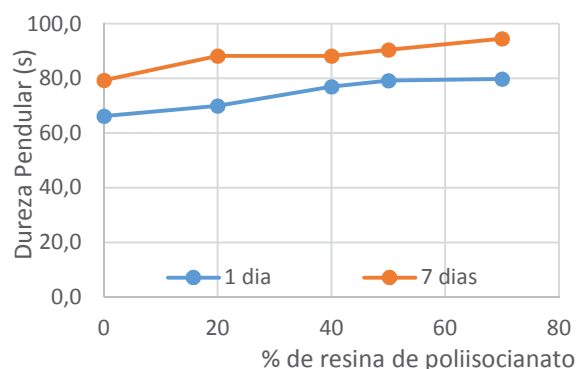


Figura 4.6. - Dureza pendular do revestimento em função das diferentes % de resinas.

Na tabela 4.8 apresentam-se os resultados da aderência, resistência ao choque e flexibilidade dos revestimentos formulados com diferentes proporções entre resina PVB e outras resinas. As misturas de PVB e resina epóxi e poliisocianato resultam sempre em produtos de grande aderência qualquer que seja a percentagem de mistura (tabela 4.8) a classificação da aderência a 7 dias é sempre 0. Isto já não acontece no caso da nitrocelulose e resina fenólica em que temos um decréscimo da aderência mesmo para a percentagem mais baixa, 20% (m/m).

A resistência ao choque frontal não sofre grandes alterações, dando sempre resultados entre os 30 e 35kg.cm. Quando a força é aplicada no verso da chapa os resultados são piores em todos os casos. Este comportamento era o esperado dado que a resistência ao choque no verso é em norma inferior à frontal.

Relativamente à flexibilidade, esta apenas diminui para percentagens de nitrocelulose superiores a 50% (m/m) estando relacionado com o facto desta resina ser mais quebradiça.

Tabela 4.8. Propriedades mecânicas dos revestimentos revestimento em função das diferentes % de resinas.

Nitrocelulose (%)	Aderência*		Resistência ao choque (kg.cm)		Flexibilidade**
	1 dia	7 dias	Frente	Verso	
0	0	0	35	35	-
20	1	0	33	20	-
40	1	1	32	18	-
50	1	1	30	15	2
70	2	2	30	15	2
Fenólica (%)	Aderência*		Resistência ao choque (kg.cm)		Flexibilidade**
	1 dia	7 dias	Frente	Verso	
0	0	0	35	35	-
20	2	1	33	25	-
40	2	1	33	22	-
50	2	1	33	22	-
70	2	2	33	20	-
Epoxi (%)	Aderência*		Resistência ao choque (kg.cm)		Flexibilidade**
	1 dia	7 dias	Frente	Verso	
0	0	0	35	35	-
20	0	0	33	25	-
40	0	0	33	22	-
50	0	0	33	22	-
70	0	0	33	20	-
Poliisocianato (%)	Aderência*		Resistência ao choque (kg.cm)		Flexibilidade**
	1 dia	7 dias	Frente	Verso	
0	0	0	35	35	-
20	0	0	35	25	-
40	0	0	35	22	-
50	0	0	35	22	-
70	1	0	33	20	-

* 0 – Os cantos dos cortes cruzados estão intactos; 1 – Remoção de pedaços de película na intersecção dos cortes. Uma área não superior a 5% é afetada; 2 – A camada de tinta cedeu nas intersecções e ao longo dos contornos. A área afetada situa-se entre os 5% e os 15%; 3 – Perda de tinta em diferentes partes dos quadrados. A área afetada situa-se entre os 15% e os 35%; 4 – Alguns quadrados perderam camada de tinta, parcialmente e totalmente. A área afetada situa-se entre os 35% e os 65%. 5 – Qualquer grau de remoção que não cabe sequer na classe 4.

** Resultados do teste de flexibilidade: diâmetro do cilindro do mandril cilíndrico mais pequeno que originou a fissuração do revestimentos, em milímetros. (-) Significa que não houve fissuração em nenhum cilindro.

Relativamente à resistência química (tabela 4.9), verifica-se que esta melhora no caso do óleo de motor e em menor escala com o etanol para as misturas com resina epoxídica, fenólica e poliisocianato, comparativamente ao produto sem mistura de resinas.

O primário formulado com PVB e a resina de poliisocianato e epoxídica, em percentagens de 50% ou superiores, tem boa resistência química ao óleo de motor (1) e razoável ao etanol (3). Tal como no caso dos ensaios com o ácido fosfórico, a resistência química ao diluente de limpeza foi sempre muito fraca.

Tabela 4.9. Resistência química dos revestimentos revestimento em função das diferentes % de resinas*.

Nitrocelulose (%)	Água	Etanol	Dil. Limpeza	Óleo
0	0	5	5	5
20	0	5	5	5
40	0	5	5	5
50	0	5	5	4
70	0	5	5	4
Fenólica (%)	Água	Etanol	Dil. Limpeza	Óleo
0	0	5	5	5
20	0	5	5	4
40	0	5	5	3
50	0	4	5	1
70	0	4	5	1
Epoxi (%)	Água	Etanol	Dil. Limpeza	Óleo
0	0	5	5	5
20	0	5	5	4
40	0	5	5	3
50	0	3	5	1
70	0	3	5	1
Poliisocianato (%)	Água	Etanol	Dil. Limpeza	Óleo
0	0	5	5	5
20	0	5	5	4
40	0	5	5	3
50	0	3	5	1
70	0	3	5	1

* Método do meio absorvente (NP EN ISO 2812-3:2013) revestimento com 1 dia de exposição ao líquido. 0 - Significa a ausência de defeitos; 1 - Remoção de até 10% da área exposta; 2 - Remoção de 10% a 30% da área exposta; 3 - Remoção de 30 a 50% da área exposta; 4 - Remoção de 50% a 70% da área exposta; 5 - Remoção de 70 a 100% da área exposta.

Considerando tanto as propriedades mecânicas e a resistência química verifica-se que os melhores resultados foram obtidos com a resina de poliisocianato. A aderência do primário é sempre perfeita (classificação 0), dando resultados de dureza mais elevados (91 segundos, para PVB:poliisocianato - 50:50) do que quando temos apenas a PVB (79,3 segundos). Obtiveram-se com esta resina os melhores resultados de resistência química (comparando com as outras resinas), mas isto apenas para percentagens elevadas de poliisocianato.

4.3. Resultado dos estudos com pigmentos anticorrosivos a diferentes razões PVC/CPVC

4.3.1. Propriedades anticorrosivas – medições por EIS

As amostras tratadas com 40-45mm de revestimento e após 7 dias de secagem foram colocadas na solução de eletrólito e mediu-se a impedância a t_0 , $t_{15\text{min}}$ e $t_{30\text{min}}$. Nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9 podem ser vistos os resultados para os pigmentos estudados (ZF-fosfato de zinco e ferro; EC -fosfosilicato de estrôncio e cálcio; ZCEA -ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio) formulados com as razões PVC/CPVC consideradas (0,60; 0,80 e 1,15) a $t_{30\text{min}}$.

Para estes ensaios foi utilizada apenas a resina de PVB. Como é possível observar detetam-se alterações significativas com a variação da razão PVC/CPVC. Com exceção do pigmento ZCEA, a degradação das propriedades anticorrosivas acontece de 0,60 para 0,80. Em todos os casos, valores mais altos de PVC/CPVC resultam em baixas propriedades anticorrosivas. É sabido que quando a razão PVC/CPVC é superior a 1,0 os revestimentos exibem fracas propriedades anticorrosivas. Este facto está relacionado com o aumento da porosidade do filme de revestimento que assim facilita a passagem da solução de eletrólito.

Na literatura refere-se que em primários anticorrosivos a razão PVC/CPVC ideal estará entre 0,70-0,95 [9]. Neste caso os melhores resultados foram obtidos com uma razão PVC/CPVC mais baixa, 0,60. Isto em todos pigmentos.

A análise dos gráficos também indica que não há diferenças significativas no módulo de impedância para PVC/CPVC de 0,60 entre os diferentes pigmentos. O pigmento ZCEA é o menos sensível ao aumento da razão PVC/CPVC. Tem assim, uma maior “janela de formulação”.

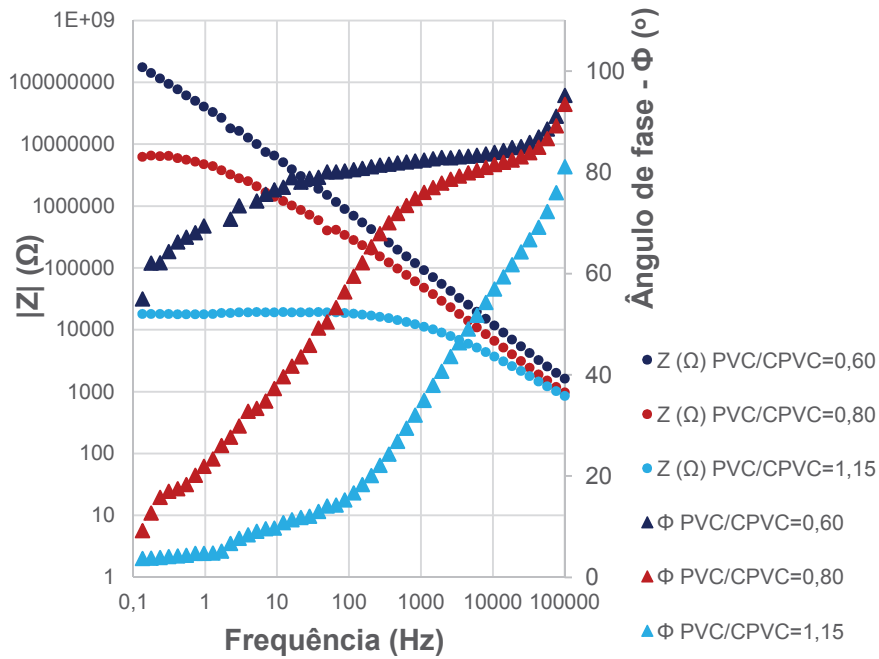


Figura 4.7. - Diagrama de Bode para o revestimento com o pigmento fosfato de zinco e ferro a diferentes razões de PVC/CPVC (0.60-1,15) após 30 minutos de exposição ao NaCl (3,5% massa).

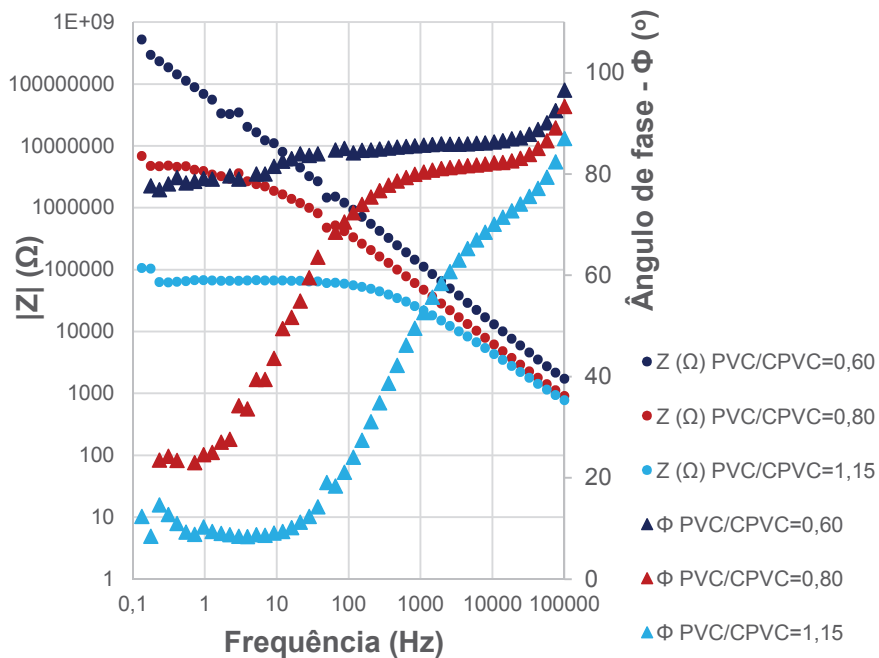


Figura 4.8. - Diagrama de Bode para o revestimento com o pigmento fosfosilicato de estrôncio e cálcio a diferentes razões de PVC/CPVC (0.60-1,15) após 30 minutos de exposição ao NaCl (3,5% massa).

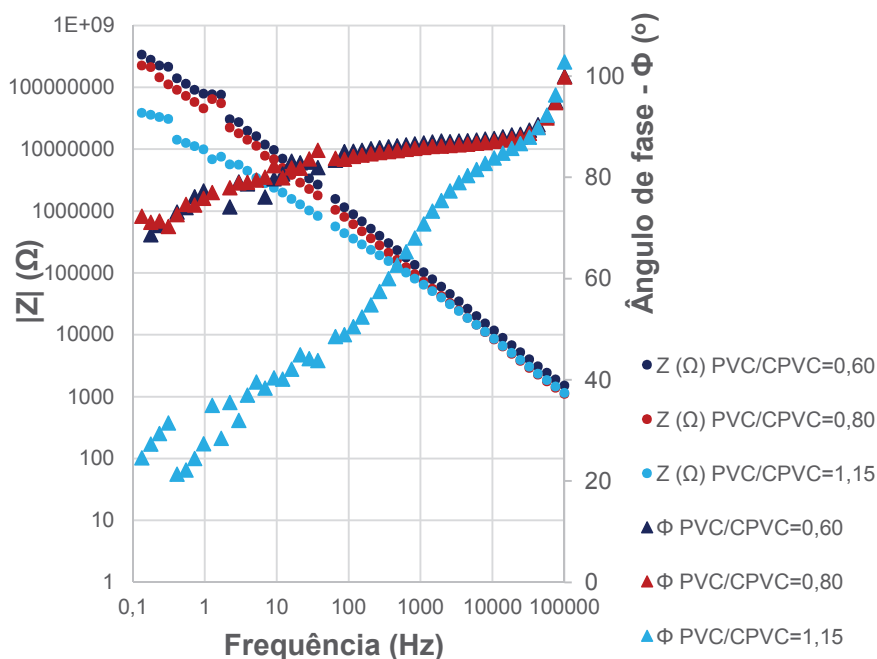


Figura 4.9. - Diagrama de Bode para o revestimento com o pigmento ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio a diferentes razões de PVC/CPVC (0.60-1,15) após 30 minutos de exposição ao NaCl (3,5% massa).

Quando todos os pigmentos são comparados para a razão PVC/CPVC de 0,60 (figura 4.10), conclui-se que não existem diferenças significativas entre o comportamento dos revestimentos. No entanto, o revestimento com ZF apresenta piores propriedades anticorrosivas.

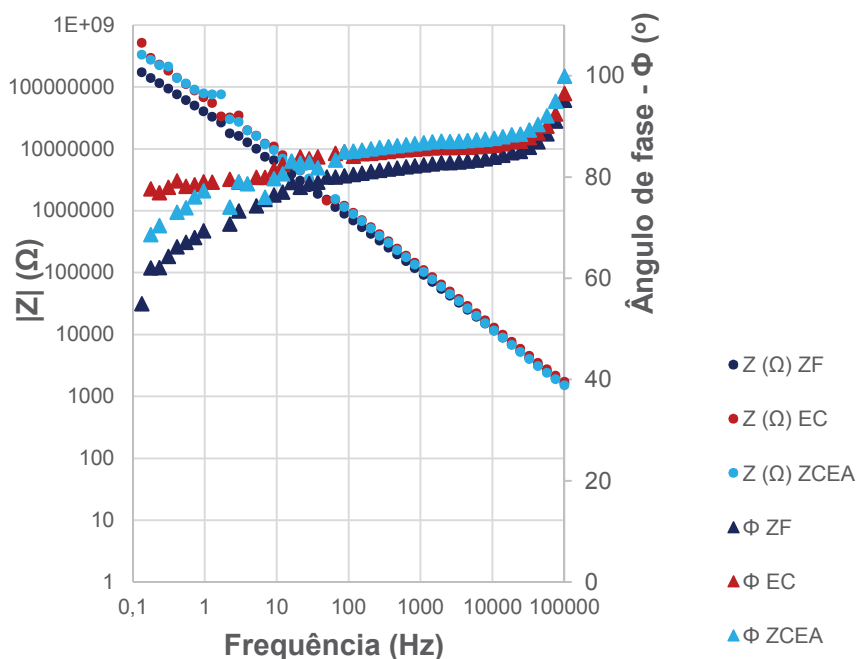


Figura 4.10. - Diagrama de Bode para o revestimento com os diferentes pigmentos, para a razão PVC/CVPC 0,60 após 30 minutos de exposição ao NaCl (3,5% massa).

Para as aplicações expostas durante 24 h, as diferenças entre os pigmentos anticorrosivos testados foram mais evidentes (figura 4.11). Por ordem decrescente, os melhores resultados foram obtidos com o ZCEA > EC > ZF. O pigmento ZF apresentou um módulo de impedância claramente inferior aos outros dois pigmentos testados. Este facto pode ser explicado pela baixa solubilidade do pigmento à solução de NaCl.

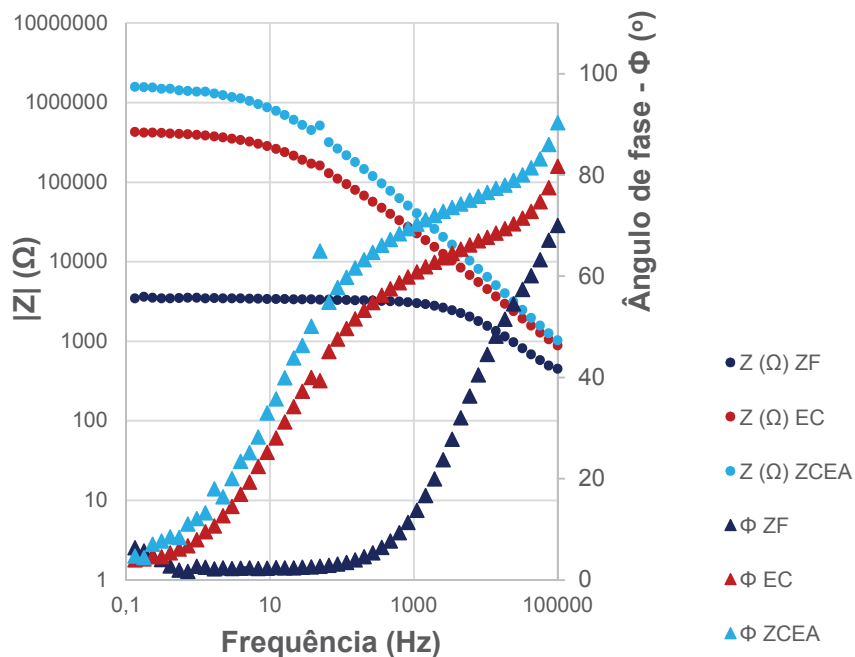


Figura 4.11. - Diagrama de Bode para o revestimento com os diferentes pigmentos, para a razão PVC/CPVC 0,60 após 24 h de exposição ao NaCl (3,5%).

4.3.2. Propriedades anticorrosivas – medições por nevoeiro salino

As medições por nevoeiro salino foram realizadas pela Ascotec – Anticorrosive Additives. Foram realizados testes de nevoeiro salino ao revestimento com os três pigmentos anticorrosivos considerando apenas a razão PVC/CPVC de 0,60. A análise das amostras (figura 4.12) permite verificar que se obtêm os mesmos resultados obtidos pelo método de EIS. Por ordem decrescente, os melhores resultados foram obtidos com o ZCEA > EC > ZF. Na figura 4.12 podem ser vistas as amostras com um tempo de exposição de 75h. É claramente perceptível a corrosão do revestimento no caso do pigmento ZF. Já com o pigmento ZCEA praticamente não se verifica qualquer corrosão.

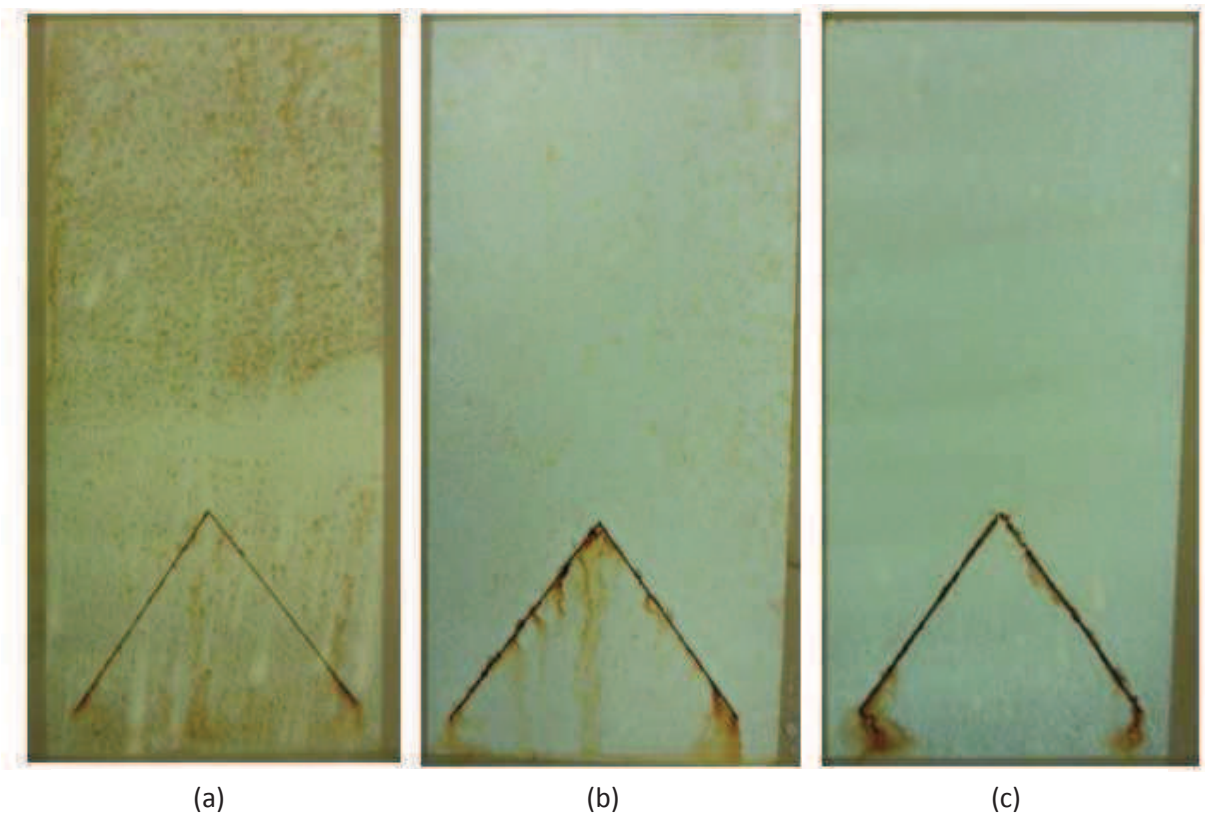


Figura 4.12. – Revestimentos obtidos após 75h de exposição na câmara de nevoeiro salino (solução de NaCl de concentração 50g/l). (a) - Fosfato de zinco e ferro (ZF); (b) - Fosfosilicato de estrôncio e cálcio (EC); (c) - Ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio (ZCEA)

4.3.3. Propriedades mecânicas a diferentes razões PVC/CVPV.

Analisando a aderência em função da razão PVC/CPVC (tabela 4.10), conclui-se que os piores resultados correspondem à menor razão PVC/CPVC (0,60). De acordo com a literatura, os valores ótimos de aderência geralmente situam-se perto do CPVC, ou seja a PVC/CPVC=1 [9]. Para PVC/CPVC de 0,80 e 1,15 temos boa aderência (classificação 0 ou 1) mesmo com pouco tempo após secagem (1 dia), qualquer que seja o pigmento anticorrosivo. Na razão PVC/CPVC de 0,60 só ao fim de 21 dias de secagem a aderência fica nos mesmos valores (classificação 0 ou 1).

Tabela 4.10. – Aderência do revestimento em função do PVC/CPVC para os diferentes pigmentos*.

Dias	ZF ^a			EC ^b			ZCEA ^c		
	0,60	0,80	1,15	0,60	0,80	1,15	0,60	0,80	1,15
1	2	0	1	2	1	1	2	0	0
7	2	0	0	2	0	0	1	0	0
14	1	0	0	2	0	0	1	0	0
21	1	0	0	1	0	0	0	0	0

^afosfato de zinco e ferro; ^bfosfosilicato de estrôncio e cálcio; ^cortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio

* 0 – Os cantos dos cortes cruzados estão intactos; 1 – Remoção de pedaços de película na intersecção dos cortes. Uma área não superior a 5% é afetada; 2 – A camada de tinta cedeu nas intersecções e ao longo dos contornos. A área afetada situa-se entre os 5% e os 15%; 3 – Perda de tinta em diferentes partes dos quadrados. A área afetada situa-se entre os 15% e os 35%; 4 – Alguns quadrados perderam camada de tinta, parcialmente e totalmente. A área afetada situa-se entre os 35% e os 65%. 5 – Qualquer grau de remoção que não cabe sequer na classe 4.

A variação da dureza do revestimento em função do tempo (1 a 21 dias) para cada pigmento, figura 4.13. indica que valores mais altos de PVC/CPVC promovem uma dureza mais baixa. A dureza é função da quantidade e do tipo de resina, consequentemente os filmes de primário com rácios PVC/CPVC mais elevados têm maior quantidade de cargas e pigmentos.

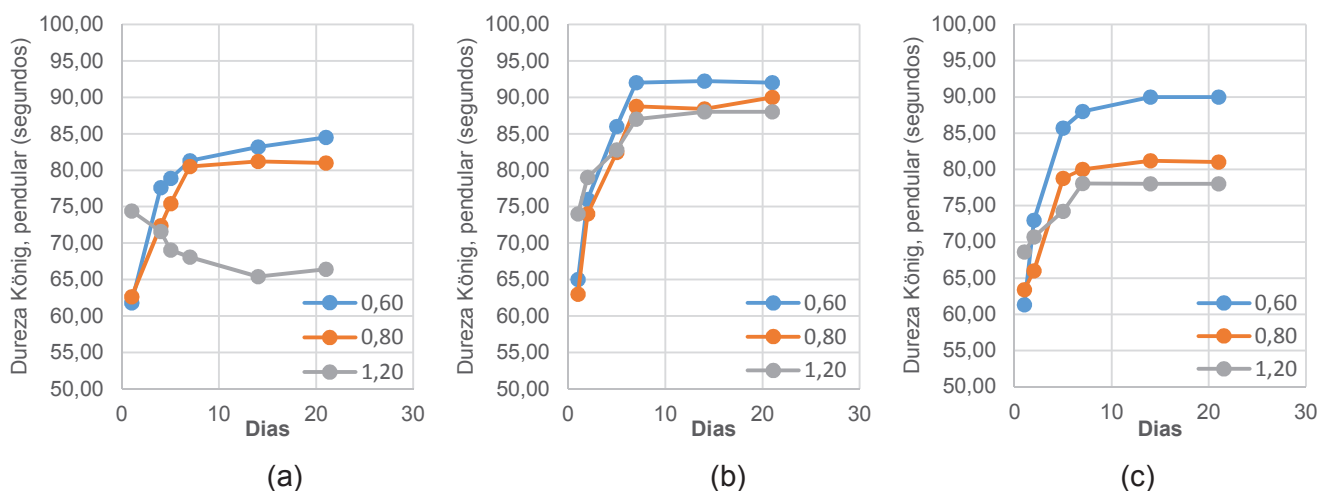


Figura 4.13. - Dureza para ZF (a), EC (b) e ZCEA (c).

Apesar da resistência ao choque com impacto frontal não se alterar com a razão PVC/CPVC já com impacto no verso os resultados de resistência ao choque (tabela 4.11) mostram que para a razão PVC/CPVC mais baixa os valores pioram. Como já explicado anteriormente este facto estará relacionado com a maior rigidez da película, visível nos resultados da dureza. Os resultados da flexibilidade (tabela 4.12) seguem a mesma tendência que os ensaios de resistência ao choque.

Tabela 4.11. - Resultados dos ensaios de resistência ao choque em função do PVC/CPVC para os diferentes pigmentos (kg.cm).

	ZF			EC			ZCEA		
	0,6	0,8	1,15	0,6	0,8	1,15	0,6	0,8	1,15
Frente	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Verso	18	20	25	15	18	24	15	20	22

Tabela 4.12. - Resultados dos ensaios de flexibilidade em função do PVC/CPVC para os diferentes pigmentos.*

ZF			EC			ZCEA		
0,6	0,8	1,15	0,6	0,8	1,15	0,6	0,8	1,15
2	-	-	2	1	-	2	-	-

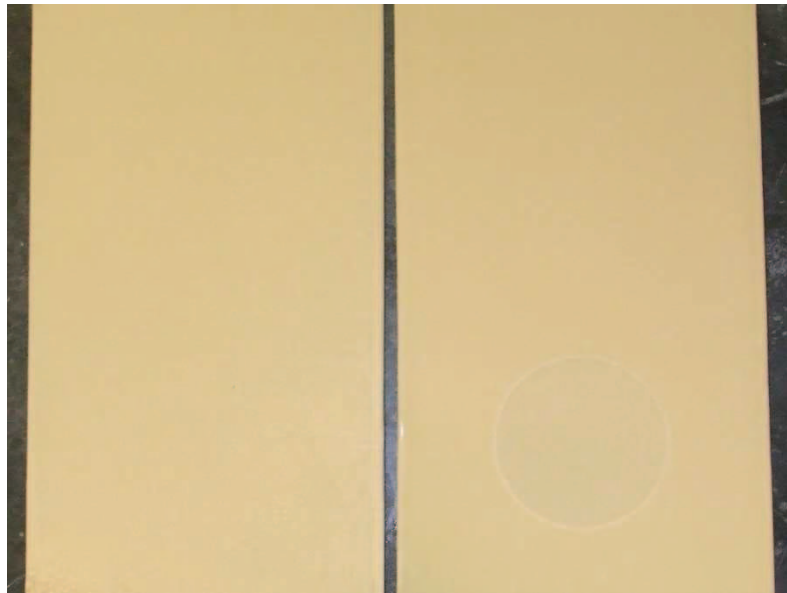
* Resultados do teste de flexibilidade: diâmetro do cilindro do mandril cilíndrico mais pequeno que originou a fissuração do revestimentos, em milímetros. (-) Significa que não houve fissuração em nenhum cilindro.

4.3.4. Utilização de inibidores orgânicos de corrosão.

Para melhorar as propriedades anticorrosivas adicionou-se um inibidor de corrosão orgânico baseado em derivados de amina em solução de (2-metoximetiletoxi)propanol (Asconium-152, da Ascotec – Anticorrosive Additives) a uma concentração de 2,5% (recomendada pelo fornecedor). Este inibidor de corrosão tem a vantagem de ser líquido e assim pode ser adicionado ao primário em qualquer fase da produção. Testaram-se as propriedades anticorrosivas após um dia de exposição nas amostras com PVC/CPVC = 0,60, que foram as que originaram melhores resultados e esperava-se com isto o melhoramento destas propriedades.

A adição deste inibidor de corrosão piorou as propriedades anticorrosivas do primário. A corrosão do substrato metálico é visível na figura 4.14. Os resultados são apresentados nas figuras 4.15, 4.16 e 4.17. Uma possível explicação para este facto será o solvente utilizado na formulação do inibidor de corrosão ser incompatível com a resina de PVB. Assim, fenómenos como redução da aderência ou atraso na secagem podem ser uma consequência que explicaria a redução das propriedades anticorrosivas.

As medições por EIS foram confirmadas por nevoeiro salino (figura 4.18) onde se vê que a corrosão na superfície é superior aos resultados obtidos sem o inibidor de corrosão (figura 4.12)



(a)

(b)

Figura 4.14. - Área exposta ao NaCl (3,5% m/m) da amostra sem inibidor de corrosão (a) e com inibidor de corrosão (Asconium-152, da Ascotec – Anticorrosive Additives) (b), com um dia de exposição.

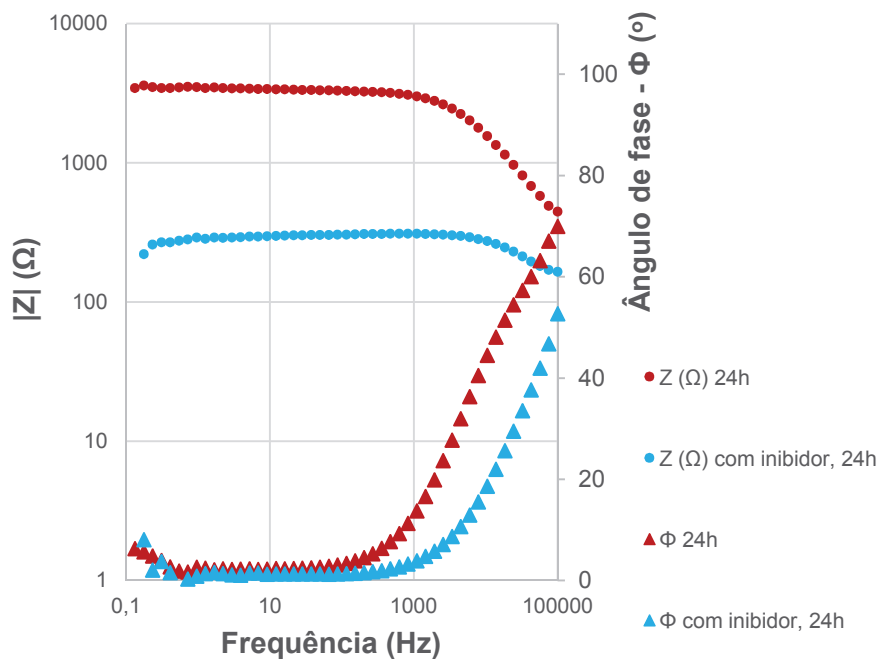


Figura 4.15. - Diagrama de Bode para o revestimento com o pigmento fosfato de zinco e ferro a PVC/CPVC de 0.60 com o inibidor Asconium-152 (24 h de exposição) e sem inibidor (24 h de exposição).

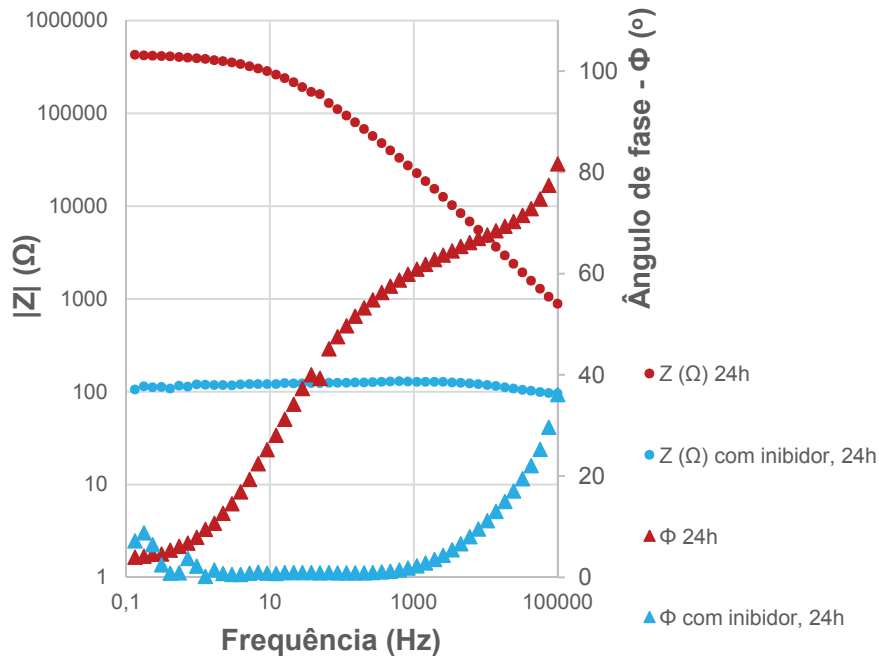


Figura 4.16. - Diagrama de Bode para o revestimento com o pigmento fosfosilicato de estrôncio e cálcio a PVC/CPVC de 0.60 com inibidor Asconium-152 (24 h de exposição) e sem inibidor (24 h de exposição).

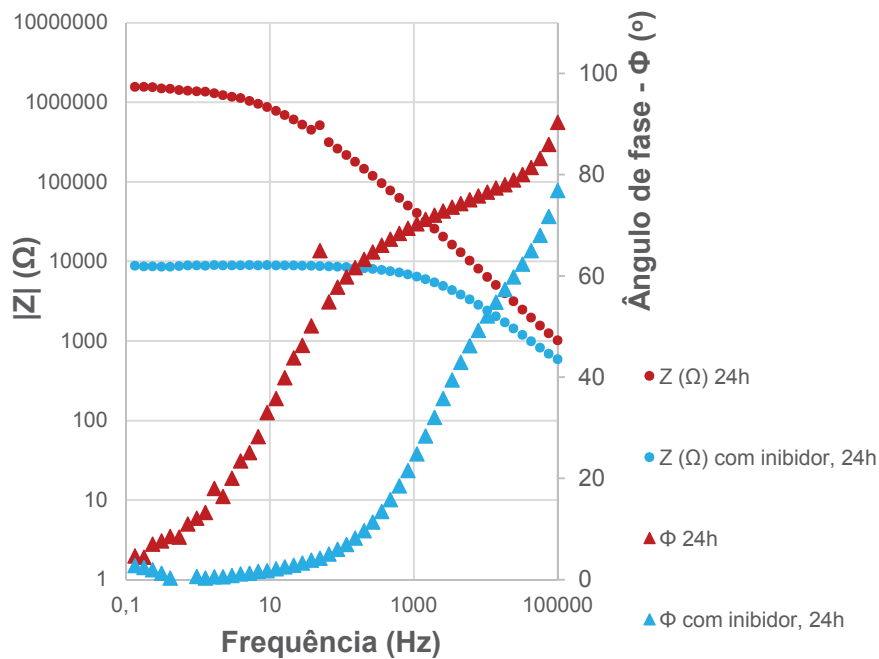


Figura 4.17. - Diagrama de Bode para o revestimento com o pigmento ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio a PVC/CPVC de 0.60 com inibidor Asconium-152 (24 h de exposição) e sem inibidor (24 h de exposição).

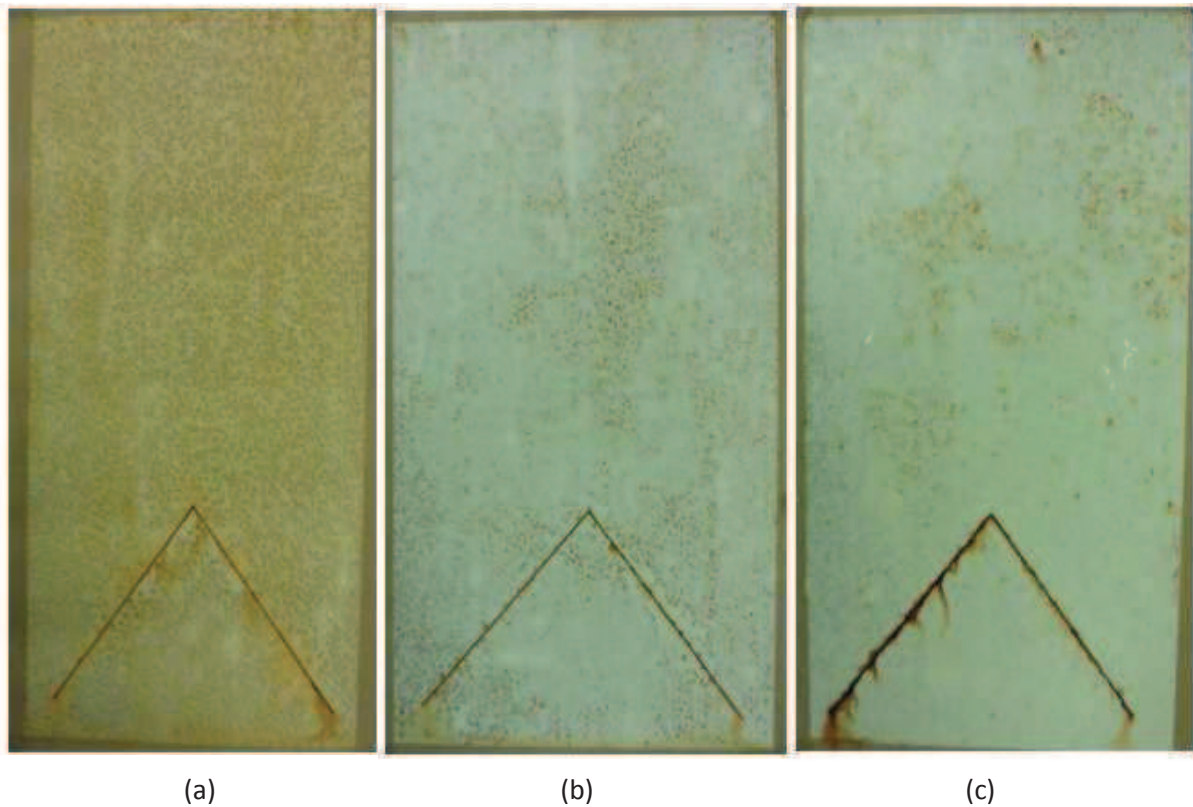


Figura 4.18. - Restimentos obtidos após 75h de exposição na câmara de nevoeiro salino (solução de NaCl de concentração 50g/l). (a) Fosfato de zinco e ferro (ZF); (b) Fosfosilicatô de estrôncio e cálcio (EC); (c) Ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio (ZCEA). Todas as amostras têm o inibidor de corrosão Asconium-152 (2,5% massa)

Como alternativa, fez-se um teste preliminar para o pigmento ZF a PVC/CPVC de 0,6 com um inibidor de corrosão orgânico sólido composto por zinco-5-nitroisofalato (Heucorin RZ, Heubach GmbH). Selecionou-se o pigmento ZF pois foi o que deu piores resultados nas propriedades anticorrosivas.

O teste com o zinco-5-nitroisofalato foi feito adicionando 2,5% na fase de moagem, já que ao contrário do Asconium-152 este não é líquido. Verificou-se uma melhoria do módulo de impedância (figura 4.19) no entanto uma caracterização mais completa deverá ser realizada.

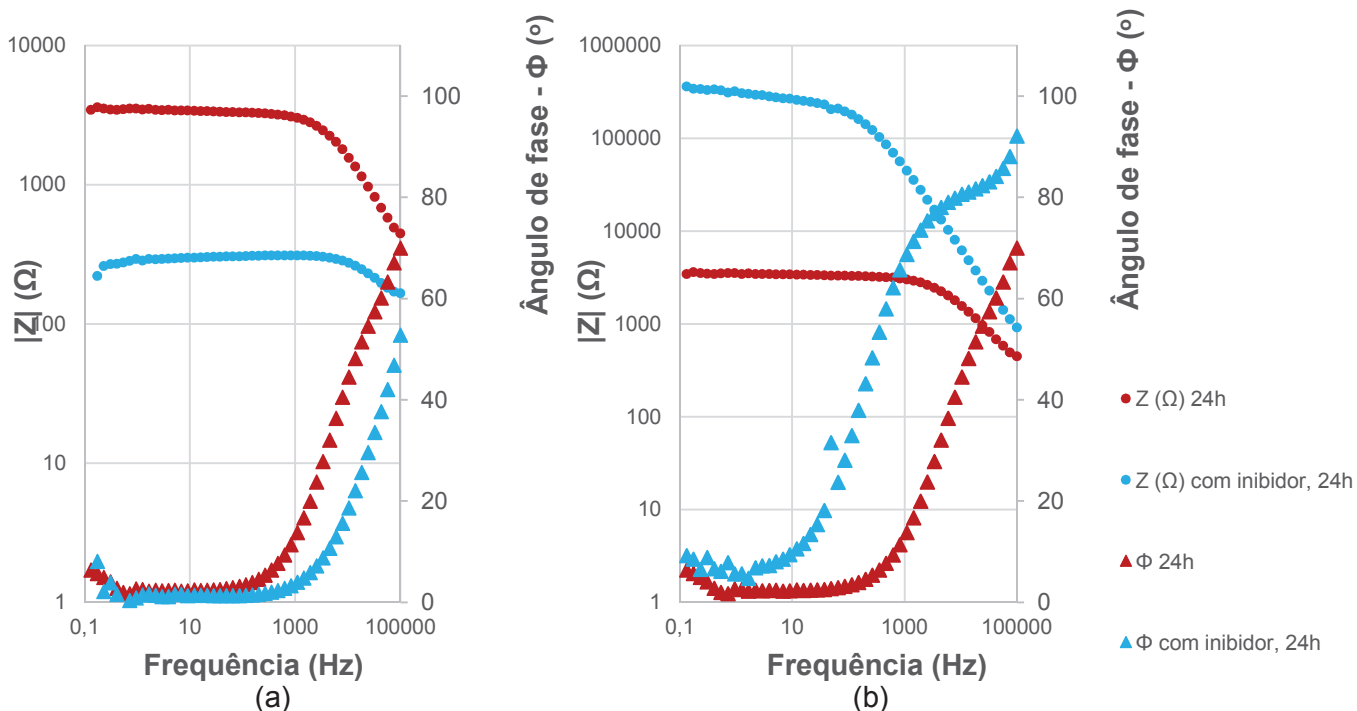


Figura 4.19. - Diagrama de Bode para o revestimento com o pigmento fosfato de zinco e ferro a PVC/CPVC de 0.60 com inibidor (24 h de exposição) e sem inibidor (24 h de exposição). (a) – Inibidor: Asconium 152; (b) – Inibidor: zinco-5-nitroisofalato.

4.3.5. Ensaios com produtos da concorrência

Ao formular um novo produto e ao testar novas alternativas é também importante conhecer algumas alternativas propostas pela concorrência. Assim foram testados dois produtos (PVB 1 e PVB 2) também formulados com resinas de PVB mas monocomponentes (sem adição de ácido fosfórico como segundo componente, o ácido fosfórico está presente no primário), e também um primário de zinco (Zinc Primer 45000) que proporciona uma proteção catódica em vez de proteção por inibição sendo diferente da dos pigmentos anticorrosivos (proteção por inibição). As aplicações foram realizadas em duplicado e com a mesma espessura que os restantes ensaios (40-45 μ m). Os resultados obtidos demonstraram que o primário formulado a PVC/CPVC de 0,60 com o pigmento ZCEA deu resultados melhores quando comparado com todos os produtos da concorrência testados (figuras 4.20, 4.21 e 4.22).

Relativamente ao primário de zinco, os resultados estão relacionados com a corrosão do zinco em vez da corrosão do aço, própria da proteção catódica, observando-se a corrosão do zinco no revestimento (figura 4.23).

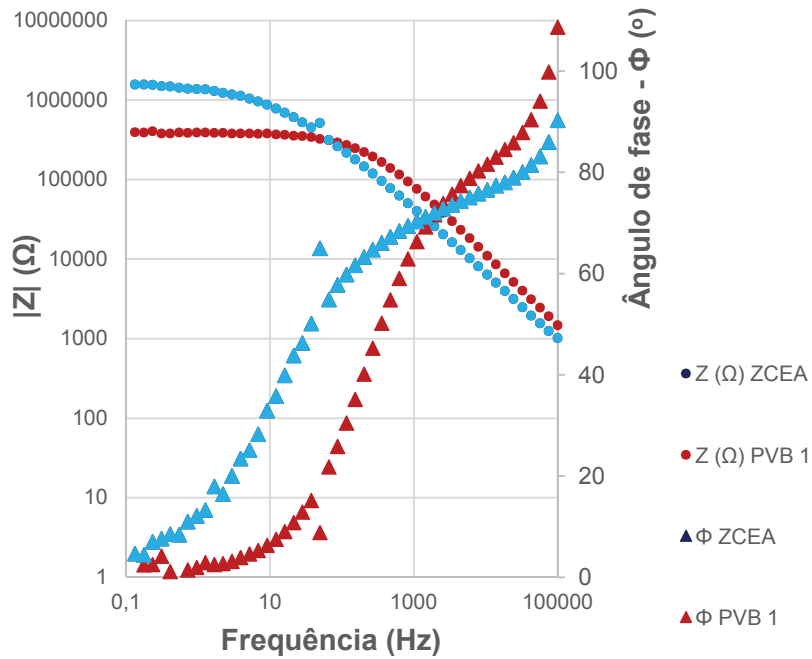


Figura 4.20. - Diagrama de Bode para o revestimento com o pigmento ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio a PVC/CPVC de 0.60 e para um revestimento da concorrência baseado em resinas de PVB (PVB1), 24 h de exposição.

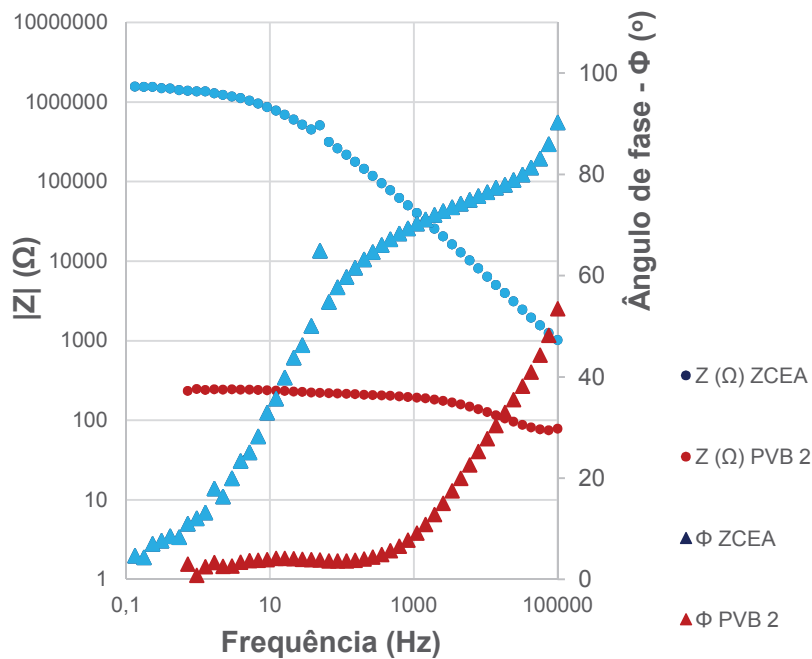


Figura 4.21. - Diagrama de Bode para o revestimento com o pigmento ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio a PVC/CPVC de 0.60 e para um revestimento da concorrência baseado em resinas de PVB (PVB2), 24 h de exposição.

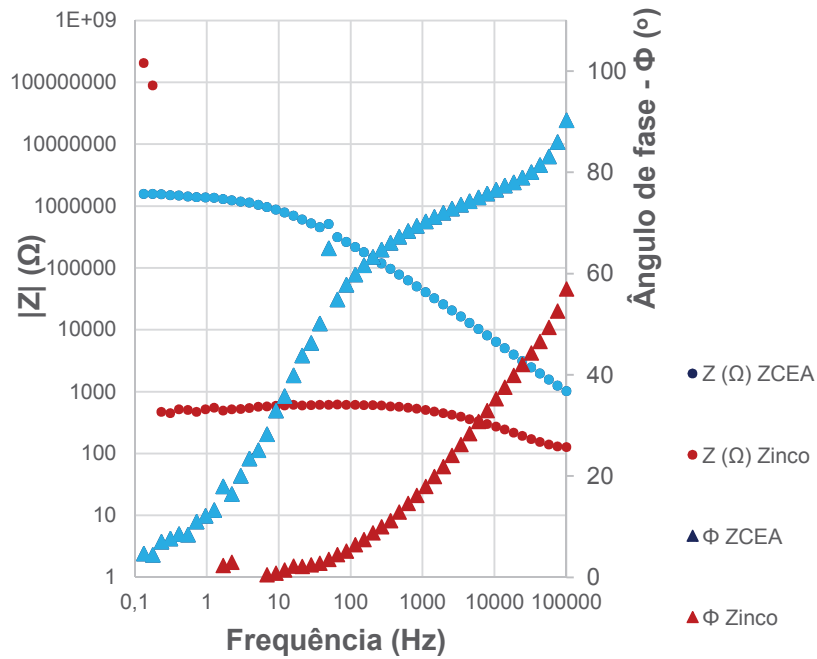


Figura 4.22. - Diagrama de Bode para o revestimento com o pigmento ortofosfato silicato hidratado de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio a PVC/CPVC de 0.60 e para um primário de zinco da concorrência (Zinc Primer 45000), 24 h de exposição.



Figura 4.23. - Área exposta do primário de zinco, após 24 h de exposição á solução de NaCl (3,5% massa).

5. Conclusões e propostas para trabalho futuro

Com este trabalho foi proposto uma nova formulação de um primário anticorrosivo de dois componentes (primário + catalisador de ácido fosfórico), baseado em resinas de PVB e pigmentos anticorrosivos. Os resultados dos testes iniciais à concentração de ácido fosfórico (2%-20%) no catalisador demonstraram que uma concentração de 2% deste ácido melhora a resistência química do primário, especialmente no caso de misturas do PVB com resinas epoxídicas, fenólicas e de poliisocianato. Isto deve-se às reações entre estes polímeros. Relativamente às propriedades mecânicas, a aderência não se alterou com esta concentração, mas se esta for aumentada a aderência piora. A dureza do filme de primário aumentou com a adição de 2% de ácido fosfórico mas, tal como no caso da aderência, piora se a concentração for superior. A flexibilidade e a resistência ao choque permaneceram inalteradas no caso de resinas epoxídicas, fenólicas e de poliisocianato. Assim, conclui-se que 2% de ácido fosfórico melhoram as características da película de primário, melhorando a resistência química, a aderência e a dureza, mas deixando inalteradas a flexibilidade e resistência ao choque. Este valor é inferior ao referido pela bibliografia, que refere que o valor ideal se situa entre 5% e 10%.

Quando se testaram as diferentes proporções de PVB e as resinas fenólicas, epoxídica, nitrocelulose e poliisocianato, verificou-se que os melhores resultados eram conseguidos com a resina de poliisocianato. A dureza aumentou proporcionalmente à concentração de resina de poliisocianato e nitrocelulose mas não no caso da resina fenólica e epoxídica. A aderência piora com as resinas fenólicas e nitrocelulose, mas mantém-se no máximo com a resina de poliisocianato e epoxídica, qualquer que seja a proporção entre as resinas. A flexibilidade e resistência ao choque originaram resultados semelhantes para todas as resinas verificando-se uma diminuição da resistência ao choque com o aumento da proporção das resinas estudadas. Os melhores resultados de resistência química também foram obtidos com a resina de poliisocianato misturada com o PVB, mas apenas para elevadas percentagens de poliisocianato (igual ou superior a 50%).

Relativamente aos três pigmentos anticorrosivos (ZF, EC e ZCEA) ensaiados, é sabido que a partir da razão PVC/CPVC de 1,0 as propriedades anticorrosivas decrescem de forma significativa. Desta forma os piores resultados foram obtidos para a PCV/CPVC de 1,15. Os melhores resultados foram obtidos com a PVC/CPVC de 0,60, qualquer que seja o pigmento anticorrosivo. Na literatura refere-se que em primários anticorrosivos a razão PVC/CPVC ideal está entre 0,75 e 0,90. O pigmento ZCEA foi o que demonstrou uma menor variação da resistência à corrosão com a variação da razão PVC/CPVC (0,6-1,15). Assim, concluiu-se que este pigmento tem uma maior janela de formulação. Quando comparados os diferentes

pigmentos com exposição a NaCl (3,5%) durante 24 h verificou-se que as propriedades anticorrosivas decrescem na seguinte ordem ZCEA > EC > ZF.

Relativamente à variação das propriedades mecânicas com a razão PVC/CPVC, a aderência originou piores resultados para a razão PVC/CPVP de 0,60 estando de acordo com o referido na bibliografia. A dureza promoveu melhores resultados para PVC/CPVC mais baixos estando este facto ligado á quantidade de resina no filme seco. Quando menor a razão PVC/CPVC menor a flexibilidade e a resistência ao choque, que tal como nos resultados anteriores está relacionado com a maior quantidade de resina no filme seco que gera uma película de maior dureza, maior rigidez e mais quebradiça.

A adição de um inibidor de corrosão orgânico na forma líquida (Asconium-152) gerou, ao contrário do previsto, uma diminuição da resistência à corrosão. Este facto poderá estar relacionado com a incompatibilidade do solvente do inibidor com a resina de PVB. Um teste preliminar com outro inibidor da corrosão orgânico, zinco-5-nitroisofalato na forma sólida, demonstrou melhorias nas propriedades anticorrosivas.

Por último a comparação com produtos da concorrência serviu para avaliar as possibilidades do produto no mercado. O primário formulado a PVC/CPVC de 0,60, com o pigmento ZCEA e com apenas a resina de PVB, promoveu melhores resultados do que os três produtos testados.

De uma forma global, conclui-se que o primário anticorrosivo desenvolvido (dois componentes) formulado com resinas de PVB e resinas de poliisociano e aplicado com um catalisador de ácido fosfórico de concentração 2% (relativamente à quantidade de PVB) possui boas propriedades mecânicas e de resistência química.

O pigmento anticorrosivo ZCEA permitiu obter uma elevada proteção contra a corrosão. Esta proteção pode ainda ser potenciada com recurso a inibidores orgânicos, como o zinco-5-nitroisofalato, utilizando aspetos sinérgicos entre pigmentos anticorrosivos inorgânicos e inibidores de corrosão orgânicos.

Seria importante realizar outros estudos de forma a contemplar e avaliar alguns pontos que não puderam ser realizados neste estudo, novos pigmentos e inibidores de corrosão de melhor performance que estão continuamente a ser lançados no mercado, resinas auto-reparadoras, produtos mais amigos do ambiente e de base aquosa, ou produtos em que a libertação dos inibidores de corrosão é controlada por via da encapsulação. A introdução de nanomateriais que permitem mais do que uma função (antimicrobianos, anticorrosivos, antiestáticos, por exemplo) é também um ponto importante a considerar em estudos futuros.

Bibliografia

- [1] Sastri, V. S.; Ghali, E.; Elboudjaini, M.; 2007. *Corrosion Prevention and Protection – Practical Solutions*. John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex.
- [2] IHS Chemical. May 2012. "High Performance Anticorrosion Coatings". <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/scup/high-performance-anticorrosion.aspx> (acedido em Maio de 2014).
- [3] European Coatings. 6 Outubro 2011. "Anticorrosion and waterborne coatings markets to grow in China". [http://www.european-coatings.com/Markets-companies/Coatings-market/Anti-corrosion-and-waterborne-coatings-markets-to-grow-in-China/\(language\)/eng-GB](http://www.european-coatings.com/Markets-companies/Coatings-market/Anti-corrosion-and-waterborne-coatings-markets-to-grow-in-China/(language)/eng-GB) (acedido em Maio de 2014).
- [4] NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health. 2013. "Criteria for a Recommended Standard - Occupational Exposure to Hexavalent Chromium". Publication n.º 2013-128. (versão PDF do documento descarregada a 11 de Maio de 2014).
- [5] Henshilwood, C. S.; d'Errico F.; van Niekerk, K. L.; Coquinot Y.; Jacobs Z.; Lauritzen S.; Menu M.; Garcia-Moreno R.. 2011. A 100,000-Year-Old Ochre-Processing Workshop at Blombos Cave, South Africa. *Science*, Vol 334: 219-222.
- [6] Pike, A. W. G.; Hoffman D. L.; García-Diez M.; Pettitt P. B.; Alcolea J.; Balbín R.; González-Sainz C.; Heras C.; Lasheras J. A.; Montes R.; Zilhão J.. 2012. U-Series Dating of Paleolithic Art in 11 Caves in Spain. *Science*, vol 336: 1409-1413.
- [7] Strivens, T. A. and Lambourne, R. 1999. *Paint and Surface Coatings – Theory and Practice*. Woodhead Publishing Ltd. Cambridge.
- [8] Brockm T.; Grotklaes, M.; Mischke, P. 2000. *European Coatings Handbook*. Vincenz Network, Hannover
- [9] Nogueira, J. L. 2008; *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*; 1ª Edição; ARCP, Porto
- [10] Norma NP ISO 41:1982 – Tintas e Vernizes - Terminologia. Definições, Direção Geral da Qualidade (DGQ), Lisboa
- [11] Streitberger, H. J.; Dössel, K. F. 2008. *Automotive Paints and Coatings*; 2ª Edição. Wiley-VCH; Weinheim
- [12] Kuraray. 2013. "Polyvinyl Butyral of superior quality". Publicação n.º03/2013 (versão PDF do documento descarregada a 20 de junho de 2014).
- [13] Sander J.; Kirmaier L.; Manea M.; Shchukin D.; Skorb E.. 2010. *Anticorrosive Coatings*. 1ª Edição. Vincenz Network, Hannover
- [14] Sociedade Portuguesa de Materiais. "Custos da Corrosão" http://www.spmateriais.pt/corrosaoeoprotecao/?page_id=227 (acedido em Maio de 2014)

- [15] Liu, X., Xiong, J., Zuo, Y. 2009. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coatings systems by EIS. *Progress in Organic Coatings* 64 497-503
- [16] Nguyen, T., Hubbard, T., Pommersheim, J. 1996. Unified model for the Degradation of Organic Coatings on Steel in a Neutral Electrolyte. *Journal of Coatings Technology*, 68, 45-56.
- [17] Bierwagen, G. 1996. Reflections on corrosion control by organic coatings. *Progress in Organic Coatings*. 28 43-48
- [18] Heydarpour, M., Zarrabi, A., Attar, M., Ramezanzadeh, B. 2014. Studying the corrosion protection properties of an epoxy coating containing different mixtures of strontium aluminum polyphosphate (SAPP) and zinc aluminum phosphate (ZPA) pigments. *Progress in Organic Coatings*. 77 160-167
- [19] Amo, B., Romagnoli, R. Vetere, V., Hernández, L. 1998. Study of the anticorrosive properties of zinc phosphate in vinyl paints. *Progress in Organic Coatings* 33 28-35.
- [20] Lima-Neto, P., Araújo, A., Araújo, W., Correia, A. 2008. Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments. *Progress in Organic Coatings*. 62 344-350
- [21] Kilpeläinen, V., Gutierrez, A., van Loon, S. 2012. Raising the barrier to rust. *European Coatings Journal*. 04 26-31
- [22] Bastos, A, 1999. *Comportamento Anticorrosivo de Tintas de Base Aquosa aplicadas em substratos ferrosos*. Tese de Mestrado em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- [23] Byk Additives & Instruments. 2008. "Promotores de adesão : informação técnica". Publicação n.º 09-2008. (versão PDF do documento descarregada a 24 de Maio de 2014).
- [24] Byk Additives & Instruments. 2008. "Digital Catalog". (versão PDF do documento descarregada a 24 de Maio de 2014).
- [25] Talbert, R. 2008. *Paint Technology Handbook*. 1ª Edição. Taylor and Francis Group, Boca Raton.
- [26] Norma ISO 16673-1:2007 – Paints and Varnishes – Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high impedance coated and uncoated specimens – Part 1: Terms and definitions. ISO, Suíça.
- [27] González-García, Y., González S., Souto R. 2007. Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection. *Corrosion Science*, 49, 3514-3526.
- [28] Akbarinezhad E., Rezaei F., Neshati J. 2008. Evaluation of a high resistance paint coating with EIS measurements Effect of high AC perturbations. *Progress in Organic Coatings*, 61, 45-52.

- [29] Mansfeld, F. 1995. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*. 25, 187-202
- [30] Norma NP ISO 9227:2014 Ensaio de corrosão em atmosferas artificiais; Ensaio de nevoeiro salino, Instituto Português da Qualidade (IPQ), Lisboa
- [31] IFSS: International Stainless Steel Forum. 2008. The Salt Spray test and its use in ranking stainless steels: The test and its limits. 05-2008. (versão PDF do documento descarregada a 20 de Outubro de 2014).
- [32] US Department of Transportation. Junho de 2011. "Performance Evaluation of One-Coat Systems for New Steel Bridges" <http://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/bridge/11046/002.cfm> (acedido em Outubro de 2014).
- [33] Nubiola. 2006. Nubirox 213 - Specification Sheet. Revision 2. 28-11-2006
- [34] Nubiola. 2006. Nubirox 302 – Specification Sheet. Revision 0. 01-02-2012
- [35] Heubach. 2014. Anticorrosives from A –Z: Time for ultimate Corrosion Protection. 02/2014. (Versão PDF do documento descarregada a 16 de Maio de 2014)