



## **Estudos sobre a performance anticorrosiva de revestimentos de base aquosa**

**ANA FILIPA PRATA DE SOUSA**

julho de 2019

# **Estudos sobre a performance anticorrosiva de revestimentos de base aquosa**

Ana Filipa Prata de Sousa

**Orientação:** Engenheira Simone Morais – ISEP

**Coorientação** Engenheiro Pedro Vicente – Barbot – Indústria de Tintas, SA



## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, quero agradecer à Barbot – Indústrias de Tintas, SA que me acolheu e me deu todas as ferramentas de trabalho necessárias ao longo destes 5 meses. Quero agradecer, em especial, ao Engenheiro Pedro Vicente por toda a ajuda, disponibilidade e ensinamentos transmitidos. Para além disso, não posso deixar de agradecer a todos os trabalhadores da Barbot, que sempre se mostraram disponíveis para me ajudar, principalmente à Engenheira Filipa e Engenheiro Daniel e também a todos os técnicos do laboratório.

Quero também agradecer à minha orientadora, Engenheira Simone Morais por ter estado sempre disponível e por todos os contributos que auxiliaram na escrita e também no desenvolvimento da tese.

À minha cunhada Ofélia, que me incentivou sempre a não desistir e a lutar sempre por aquilo que quero. Ao seu irmão Pedro, agradeço também por me ter falado e mostrado a engenharia, porque sem ele não estaria aqui hoje a finalizar o curso. Ao meu irmão Bruno, uma das pessoas mais especiais da minha vida, que sei que será sempre um apoio para mim.

Por fim, mas não menos importante, quero agradecer ao meu namorado Fábio, que durante estes dois anos, esteve muitas vezes em segundo plano, devido muitas vezes à falta de tempo.



## Resumo

As tintas são largamente usadas como proteção e prevenção do aparecimento de corrosão em várias estruturas, não só devido ao seu aspeto económico, mas também, por ser um método simples de proteção.

Neste trabalho foram estudados os parâmetros do teste de nevoeiro salino: o tempo de cura, o tipo de substrato e as condições da câmara de nevoeiro salino. Foi também feita a avaliação da influência das matérias primas numa tinta de base aquosa, sendo analisadas 18 resinas onde se testou a aderência em seco e húmido, o aparecimento de corrosão e a absorção de água, 9 dispersantes, em que foi verificada a viscosidade, força corante, brilho e a presença de *rub-out* e 12 inibidores de corrosão, analisando brilho, aderências e viscosidade. Para todos, foi estudada a performance anticorrosiva, recorrendo ao teste de nevoeiro salino, segundo as normas ISO 4628-2, 4628-3, 4628-4 e 4628-2. Foi estudada, também, a influência da razão: concentração volumétrica de pigmentos/concentração crítica volumétrica de pigmentos (PVC/CPVC). Os testes efetuados permitiram, então, a otimização de uma nova formulação, usando as matérias primas com os melhores resultados.

Nos parâmetros do nevoeiro salino, conclui-se que um tempo de 7 dias de cura será suficiente para a tinta epoxídica, alquídica, acrílica e de poliuretano, e que o aço com melhor performance anticorrosiva foi o granalhado, ou seja, o aço mais usado na indústria metalomecânica. Conclui-se também que a câmara de nevoeiro salino se encontra a funcionar adequadamente, de acordo com a norma ISO 9227. Em relação às matérias primas, verifica-se que os melhores resultados são das resinas alquídicas, mas que as resinas acrílicas R16 e R11 também têm bons resultados. O melhor dispersante é o D3 e os melhores inibidores são o I2 e I3. Em relação à razão PVC/CPVC, verifica-se que quando mais baixa for esta razão, melhor será o brilho e a performance anticorrosiva da formulação.

Para a criação de uma nova formulação, conclui-se que a 7091.OT.3 e 7091.OT.A2 são as formulações com melhores aderências e performance anticorrosiva. Considerando estas características, pode afirma-se que as formulações criadas são melhores que o melhor concorrente analisado.

**Palavras-chave:** Revestimentos de base aquosa, performance anticorrosiva, teste nevoeiro salino



## **Abstract**

Coatings are widely used as protection and prevention of the appearance of corrosion in various structures, not only because of the economic aspect, but also because it is a simple method of protection.

In this work, the parameters that influence the salt fog test were studied: the curing time, substrate type and saline fog chamber conditions. The effect of the raw materials in a water-based paint was also evaluated: 18 resins were assessed for dry and wet adhesion, flush rust and water absorption; 9 dispersants for viscosity, gloss and the presence of rub-out and 12 inhibitors for gloss, adhesions and viscosity. For all the raw materials, the anticorrosive performance was characterized using the salt fog test according to ISO 4628-2, 4628-3, 4628-4 and 4628-2. The ratio pigment volume concentration/critical pigment volume concentration ratio (PVC/CPVC) was also studied. The performed tests allowed to optimize a new formulation using the raw materials with the best behavior.

Regarding the parameters of the salt fog test, it was concluded that a time of 7 days of cure is enough for epoxy, alkyd, acrylic and polyurethane paints; the steel with better anticorrosive performance was the grained steel, which is the steel mostly used in the metalworking industry. In addition, the attained results proved that the saline fog chamber is functioning properly, according to ISO 9227. Concerning the raw materials, the alkyd resins exhibited the best behavior, but the acrylic resins R16 and R11 also originated satisfactory results. The best dispersant and inhibitors were D3, and I2 and I3, respectively. Regarding the PVC/CPVC ratio, lower values promoted the best gloss and anticorrosive performance of the formulation.

With a goal of creating a new formulation, it was concluded that 7091.OT.3 and 7091.OT.A2 are the formulations with better adhesions and anticorrosive performance; when comparing these properties with those of the best analyzed competitor, it can be stated that the proposed formulations are better.

**Key-words:** Water based coatings, anticorrosive performance, salt fog test



## Índice

1.	Enquadramento do trabalho.....	1
1.1.	Barbot – Indústria de Tintas, SA .....	1
1.2.	Enquadramento.....	2
1.3.	Objetivos .....	3
2.	Introdução.....	5
2.1.	As tintas.....	5
2.1.1.	Pigmentos.....	5
	Colorimetria.....	6
2.1.2.	Cargas .....	7
2.1.3.	Resinas .....	8
2.1.3.1.	Resinas alquídicas .....	9
2.1.3.2.	Resinas acrílicas .....	9
2.1.3.3.	Resinas de poliuretano.....	10
2.1.3.4.	Resinas epóxi .....	11
2.1.4.	Aditivos.....	12
2.1.5.	Solventes e diluentes.....	15
2.2.	Corrosão .....	17
2.2.1.	Tintas como proteção contra a corrosão .....	19
2.2.2.	Principais meios corrosivos.....	19
2.2.4.	Mecanismos de proteção anticorrosiva .....	22
3.	Materiais e Métodos.....	25
3.1.	Propriedades das tintas.....	25
3.1.1.	Viscosidade .....	25
3.1.2.	Massa volúmica .....	26
3.1.3.	Brilho .....	26
3.1.4.	Aderência em seco e húmido.....	28
3.1.5.	Teste de corrosão instantânea.....	30
3.1.6.	Absorção de água.....	30
3.1.7.	Teste do nevoeiro Salino .....	31
3.1.8.	Teste do envelhecimento acelerado .....	33
3.2.	Estudo dos parâmetros do teste de nevoeiro salino .....	34
3.2.1.	Tipo de substrato .....	34

3.2.2.	Tempo de cura .....	35
3.2.3.	Condições da câmara de nevoeiro salino .....	35
3.3.	Estudo das matérias primas .....	36
3.3.1.	Resinas .....	36
3.3.2.	Dispersantes.....	38
3.3.3.	Inibidores de corrosão.....	40
3.4.	Estudo da razão PVC/CPVC .....	41
3.5.	Otimização de formulações .....	41
4.	Resultados e Discussão .....	43
4.1.	Estudo dos parâmetros do teste de nevoeiro salino .....	43
4.1.1.	Tipo de substrato .....	43
4.1.2.	Tempo de cura .....	43
4.1.3.	Avaliação do funcionamento da câmara nevoeiro salino.....	44
4.2.	Estudo das matérias primas .....	45
4.2.1.	Resinas .....	45
4.2.2.	Dispersantes.....	49
4.2.3.	Inibidores de corrosão.....	50
4.3.	Estudo da razão PVC/CPVC .....	54
4.4.	Otimização de formulações .....	55
4.4.1.	Análise de tintas concorrentes .....	60
4.4.2.	Comparação das tintas formuladas com tintas concorrentes.....	61
5.	Conclusões e propostas para trabalho futuro.....	63
	Bibliografia.....	65
	Anexos.....	67
	Anexo A – Procedimentos implementados.....	67
	Anexo B - Resultados obtidos.....	68
a)	Estudo da influência das resinas .....	68
b)	Estudo da influência dos dispersantes .....	70
c)	Estudo da influência dos inibidores de corrosão.....	73
d)	Estudo da razão PVC/CPVC.....	76
e)	Otimização das formulações .....	79
f)	Análise de tintas concorrentes .....	82

## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Empresas que constituem o grupo Barbot [1].....	1
Figura 2.1 - Principais componentes de uma tinta [4]. .....	5
Figura 2.2 – Representação do espaço $L^*a^*b^*$ [5].....	7
Figura 2.3 – Reação de policondensação básica de resinas alquídicas [9]. .....	9
Figura 2.4 - Estrutura do poliuretano [11].....	10
Figura 2.5 – Estrutura do anel epóxi [12].....	11
Figura 2.6- Reação da epiclorigrína com o bisfenol A [12].....	11
Figura 2.7 – Relação entre o tamanho de partículas e a opacidade, a viscosidade e a força corante [13].....	14
Figura 2.8 – Etapas do processo de dispersão [13].....	15
Figura 2.9 – Tendência de variação de algumas características com o PVC [20].....	22
Figura 2.10 - Diferença entre os pigmentos esféricos e os pigmentos lamelares numa película de tinta [21]. .....	22
Figura 3.1 – Exemplos de aparelhos de medição de viscosidade: a) Viscosímetro Stormer; b) Reómetro.....	25
Figura 3.2 - Exemplo de um picnómetro metálico. ....	26
Figura 3.3 – Reflexão da luz numa superfície brilhante [23]. .....	27
Figura 3.4 – Reflexão da luz numa superfície mate ou semi-brilhante [23]. .....	27
Figura 3.5 – Instrumento para medição do brilho.....	27
Figura 3.6 - Placas em contacto com a água na zona lixada e não lixada. ....	28
Figura 3.7 - Método da quadrícula para verificação da aderência. ....	29
Figura 3.8 - Aplicação para estudo da absorção de água através das diferentes resinas. ....	30
Figura 3.9 – Câmara de nevoeiro salino, Q-FOG. ....	31
Figura 3.10 – Equipamento de envelhecimento acelerado, QUV. ....	34
Figura 3.11 – Diferentes substratos analisados: a) Aço granalhado; b) Aço laboratorial 1; c) Aço laboratorial 2. ....	35
Figura 3.12 – Aplicador em espiral de 100 $\mu\text{m}$ .....	38
Figura 4.1 – Ocorrência da corrosão instantânea na resina R8 e resina R12, respetivamente. ....	46
Figura 4.2 – Gráfico da viscosidade vs. taxa de cisalhamento, traçado no reómetro para o inibidor I3 no tempo inicial ( $t=0$ ), para 7 e 14 dias. ....	53
Figura 4.3 - Variação do brilho a $60^\circ$ com a razão PVC/CPVC.....	54

Figura A.1 – Gráfico da viscosidade obtida para diferentes taxas de corte para  
formulações preparadas para o carbonato de cálcio. .... 77

Figura A.2 – Gráfico da viscosidade obtida para diferentes taxas de corte para  
formulações preparadas para o talco..... 77

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Custos globais e por regiões do planeta, associados à corrosão, em diferentes setores (Adaptado de [3]).	2
Tabela 2.1 – Cargas mais comumente usadas e suas características [6].	8
Tabela 2.2 – Exemplo de tipos de aditivos [6].	13
Tabela 2.3 – Categorias de corrosividade atmosférica e exemplos de ambientes típicos, de acordo com norma NP EN ISO 12944-2.	20
Tabela 3.1 - Classificação dos resultados dos testes de aderência, de acordo com norma NP EN ISO 2409:2012.	29
Tabela 3.2 – Esquema de classificação para designação dos empolamentos e grau de fissuração, em termos de quantidade e tamanho, segundo a norma ISO 4628-1.	32
Tabela 3.3 – Classificação do grau de corrosão, relativamente à área corroída, segundo a norma 4628-3.	32
Tabela 3.4 - Características das diferentes resinas estudadas.	37
Tabela 3.5 - Características dos diferentes dispersantes estudados.	39
Tabela 3.6 – Características dos diferentes inibidores de corrosão estudados.	40
Tabela 4.1 – Resultados obtidos para os diferentes aços analisados e espessuras de filme seco (EFS), em termos de empolamentos, corrosão, fissuração, delaminação e corrosão no risco. Aço 1: aço granalhado; aço 2: aço laboratorial 1; aço 3: aço laboratorial 2. ...	43
Tabela 4.2 – Resultados obtidos para os diferentes tempos de cura para os diferentes esmaltes e verniz.	44
Tabela 4.3 – Valores de perda de massa/área ( $\text{g/m}^2$ ) para as amostras analisadas.	45
Tabela 4.4 – Resultados obtidos para o teste de corrosão instantânea (teste visual e valor de $\Delta E^*$ , onde maior $\Delta E^*$ representa maior corrosão), absorção de água e aderência a seco e em húmido, onde 5 é o valor que corresponde à menor aderência).	47
Tabela 4.5 – Resultados obtidos para o teste de nevoeiro salino após 58h.	48
Tabela 4.6 – Viscosidade, resultados da colorimetria ( $\Delta E^*$ e $\Delta L^*$ ), força corante e nevoeiro salino para cada um dos dispersantes testados.	50
Tabela 4.7 – Resultados obtidos para a viscosidade final, massa volúmica e aderências, para os diferentes inibidores.	51
Tabela 4.8 – Resultados obtido para o brilho, medido a $60^\circ$ , para todos os inibidores testados.	52
Tabela 4.9 – Resultados da quantidade e tamanho dos defeitos e para o grau de corrosão para os inibidores testados com exposição ao nevoeiro salino de 29 e 83h.	53
Tabela 4.10 – Resultados obtidos para as formulações com diferentes razões de PVC/CPVC analisadas após 5 e 29 h de exposição ao nevoeiro salino.	55

Tabela 4.11 – Razão PVC/CPVC, viscosidade (KU), brilho a 60° e resultados obtidos para a aderência em seco e húmido para as diferentes formulações preparadas. ....	56
Tabela 4.12 – Resultados obtidos para o teste do nevoeiro salino, após 24 e 97 h de exposição, para as formulações analisadas e respetivo EFS (espessura de filme seco). 57	
Tabela 4.13 – Resultados obtidos para o brilho a 60°, EFS, aderência a seco e a húmido para as formulações analisadas. ....	58
Tabela 4.14 – Resultados obtidos para o teste de nevoeiro salino, após 24 e 97 h de exposição. ....	59
Tabela 4.15 – Valores obtidos para o amarelecimento, após 100 e 300 h, para as formulações em estudo. ....	60
Tabela 4.16 – EFS, viscosidade (KU), brilho a 60°, aderência em seco e húmido para os concorrentes estudados. ....	60
Tabela 4.17 – Resultados do teste de nevoeiro salino dos produtos da concorrência ao fim de 24 e 97h. ....	61
Tabela 4.18 – Comparação dos resultados obtidos para a formulação 7091.OT.3 com a 7091.OT.A2 e com a concorrente 3. ....	62
Tabela A.1 - Resultados obtidos para a corrosão instantânea e aderência em seco e húmido nas diferentes resinas. ....	68
Tabela A.2 – Resultados obtidos para as diferentes resinas no teste do nevoeiro salino	69
Tabela A.3 – Valores de viscosidade da pasta de moagem (KU), $\Delta E^*$ , $\Delta L^*$ e força corante para cada um dos dispersantes .....	70
Tabela A.4 – Valores medidos para o brilho, para os ângulos de 20°, 60° e 85°, para cada um dos dispersantes. ....	71
Tabela A.5 – Resultados obtidos para o teste do nevoeiro salino, para os diferentes dispersantes analisados. ....	72
Tabela A.6 – Valores medidos para o brilho, para os ângulos de 20°, 60° e 85°, para cada um dos inibidores. ....	73
Tabela A.7 – Resultados obtidos no nevoeiro salino (quantidade e tamanho defeitos e corrosão), para 5, 16, 29, 53 e 83 h para os diferentes inibidores. ....	74
Tabela A.8 – Resultados do brilho obtidos para diferentes razões de PVC/CPVC para as formulações de talco e carbonato de cálcio, para os diferentes ângulos. ....	76
Tabela A.9 – Resultados obtidos para as diferentes amostras, com diferentes razões de PVC/CPVC, analisadas após 5, 29, 53, 75 e 101h. ....	78
Tabela A.10 – Valores obtidos para as medições nas aplicações das formulações no aço, com respetiva média e desvio padrão. ....	79
Tabela A.11 – Medições do brilho feitas para as diferentes formulações analisadas. ....	80
Tabela A.12 – Resultados do teste de nevoeiro salino para as diferentes formulações analisadas, ao fim de 24, 48, 97 e 122h. ....	81

Tabela A.13 – Resultados obtidos para as medições de EFS para as diferentes tintas concorrentes analisadas. ....	82
Tabela A.14 – Resultados obtidos para os diferentes concorrentes, após 21, 48, 97 e 122 h de exposição. ....	82



### **Lista de abreviaturas**

**AO** – Absorção de óleo

**COVs** – compostos orgânicos voláteis

**CPVC** – concentração crítica volumétrica de pigmentos (do inglês: *critical pigment volume concentration*)

**EFS** - espessura de filme seco

**TMFF** – Temperatura mínima de formação de filme.

**NSS test** – Teste de pulverização de sal neutro (do inglês: *neutral salt spray test*)

**PVC** – concentração volumétrica de pigmentos (do inglês: *pigment volume concentration*)

**TG** – temperatura de transição vítrea

### **Lista de símbolos**

$\Delta$  – delta

$\mu\text{m}$  – micrómetro

$\rho$  – massa volúmica ( $\text{g/cm}^3$ )



## 1. Enquadramento do trabalho

### 1.1. Barbot – Indústria de Tintas, SA

A Barbot foi fundada em 1920, no Porto, por Diogo Barbot com uma fábrica em Santo Ildefonso. Nesta época a Barbot era apenas uma empresa familiar, mas que já primava pelo rigor, segurança e qualidade. Não demorou a que a Barbot crescesse e se afirmasse no mercado, sendo em 1958 contruída uma nova fábrica em Laborim e em 1962 nasce a Barbot Dioplaste, a mais conhecida tinta da marca e atual líder de vendas. Apesar do incêndio ocorrido em 1981 na primeira fábrica construída, em Santo Ildefonso, a Barbot não parou e deu início à sua expansão, em 1982 com a transferência de instalações para Vila Nova de Gaia. Em 1987, surge a primeira delegação e ao longo da década de 90 a Barbot lançou novos produtos e continuou a expandir-se. Em 2002 teve lugar a abertura de uma nova fábrica em Canelas, possibilitando um campo de abrangência a nível nacional constituído por infraestruturas modernas e equipadas com a mais avançada tecnologia [1].

Hoje em dia o grupo Barbot inclui oito empresas: Barbot Portugal, Barbot Angola, Barbot Moçambique, Barbot Cabo Verde, Jallut Pinturas, a Master Paint, a Anpal Madeira e a Dieira, conforme se visualiza na figura 1.1. A Barbot Portugal produz e comercializa ainda a marca Anpal-Sodulax. Atualmente a Barbot encontra-se presente em três continentes, na Europa (Portugal, Bélgica, Espanha, França, Luxemburgo, Suíça), em África (Angola, Cabo Verde, Guiné, Moçambique) e na América Latina (Perú), sendo uma referência no mercado português em decoração e renovação de interiores [1].



Figura 1.1 – Empresas que constituem o grupo Barbot [1].

## 1.2. Enquadramento

Atualmente a corrosão representa, na sociedade, um elevado impacto económico, ambiental e de segurança, tendo associados a si custos diretos e indiretos. Os custos diretos são custos que estão associados aos proprietários ou operadores das estruturas, aos fabricantes de produtos e fornecedores de serviço, como, por exemplo, custos de manutenção, substituição e reparação. Já os custos indiretos acabam muitas vezes por ser ignorados, mas não são menos importantes e estão relacionados como o impacto ambiental, a saúde pública e a sustentabilidade dos recursos naturais [2]. O custo total estimado da corrosão decorre de vários setores de atividade, sendo que a soma da corrosão em todo o mundo é de cerca de 2,24 biliões de euros, representando cerca de 3,4% do PIB global, como se pode verificar através da tabela 1.1 [3]. O volume de aço danificado por causa da corrosão é de cerca de 5 toneladas por segundo em todo o mundo [3].

Tabela 1.1 - Custos globais e por regiões do planeta, associados à corrosão, em diferentes setores (Adaptado de [3]).

<b>Custo da Corrosão</b>					
<b>Região Económica</b>	<b>Agricultura (milhões euros)</b>	<b>Indústria (milhões euros)</b>	<b>Serviços (milhões euros)</b>	<b>Total (milhões euros)</b>	<b>Custo da corrosão (% de PIB)</b>
<b>E.U.A</b>	2	271	131	404	2,7
<b>Índia</b>	16	18	29	63	4,2
<b>Europa</b>	3	359	266	627	3,8
<b>Mundo Árabe</b>	12	31	83	125	5,0
<b>China</b>	50	172	131	353	4,2
<b>Rússia</b>	5	33	37	76	4,0
<b>Japão</b>	1	41	5	46	1,0
<b>Resto do Mundo</b>	48	369	129	546	3,4
<b>Global</b>	136	1294	810	2240	3,4

Cerca de 20 a 30% dos custos relacionados com a corrosão são custos evitáveis [2] e os esquemas de pintura representam uma das melhores técnicas de combate à

corrosão, sendo esta tecnologia a mais utilizada como proteção anticorrosiva. Desta forma, a performance anticorrosiva é uma das propriedades mais importantes de uma tinta industrial. Um esquema de pintura pode ser submetido a ambientes de corrosão elevada e terá de proteger o substrato metálico o melhor possível. Assim, é de grande importância que o formulador da tinta utilize e formule os seus produtos de forma adequada para que a tinta possa proporcionar a proteção desejada para o esquema de pintura em questão.

### **1.3. Objetivos**

O principal objetivo deste trabalho é a investigação dos parâmetros que influenciam a performance anticorrosiva em revestimentos de base aquosa.

Os objetivos específicos são os seguintes:

- Estudar a influência dos parâmetros de formulação na performance anticorrosiva, como o PVC/CPVC (concentração de volumétrica de pigmento /concentração crítica volumétrica de pigmentos).
- Estudar a influência das matérias primas, como as resinas, os aditivos, as cargas, os pigmentos e os solventes/coalescentes, na performance anticorrosiva.
- Estudar os parâmetros para o teste de nevoeiro salino como o tipo de substrato, o tempo de cura/secagem e o funcionamento da câmara de nevoeiro salino.
- Analisar de que forma as outras propriedades como a aderência, brilho, corrosão instantânea, entre outras se relacionam com as propriedades anticorrosivas.



## 2. Introdução

### 2.1. As tintas

As tintas, também designadas por revestimentos, fazem parte do nosso quotidiano. Elas estão presentes dentro de nossa casa, em peças de mobiliário, em eletrodomésticos, em peças de decoração e também em zonas exteriores. Embora a tinta já esteja presente na humanidade desde o “homem das cavernas”, o seu estudo tem sido feito ao longo destes anos de forma a tentar perceber melhor as suas características e desenvolvê-las de forma a criar uma tinta cada vez mais resistente e também a proteger os metais contra a corrosão a que eles estão sujeitos.

As tintas são definidas como uma 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 convertível ao fim de certo tempo numa película sólida, contínua corada e opaca [4]. As tintas são misturas complexas de substâncias químicas que são constituídas pelos seguintes elementos: pigmentos, cargas, resinas, aditivos e solventes e diluentes, como se observa na figura 2.1 [4].

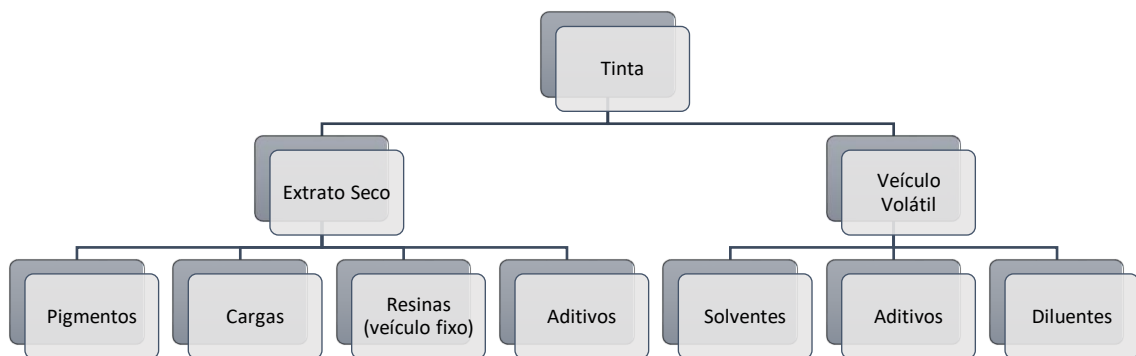


Figura 2.1 - Principais componentes de uma tinta [4].

#### 2.1.1. Pigmentos

Os pigmentos são substâncias sólidas, em geral finamente divididas, praticamente insolúveis no veículo fixo, usados na preparação de tintas a fim de lhes conferir cor e opacidade. Desta forma, os pigmentos são usados para modificar as propriedades óticas

das tintas. Geralmente, a cor é determinada pela absorção da luz e influenciada pela estrutura química do pigmento, enquanto que a opacidade é determinada pela difração da luz e influenciada pelo índice de refração. Para além dos pigmentos assegurarem estas propriedades óticas, eles devem ser capazes de suportar as influências dos meios em que são usados, devem ser compatíveis com o meio ambiente e não nocivos para a saúde humana, ter um custo adequado às exigências de preços dos materiais em que vão ser incorporados e permitir obter as características desejadas na tinta (como brilho, resistência química, *etc.*) [4]. Os pigmentos podem ser divididos em dois grupos: pigmentos orgânicos, onde a molécula de pigmento é orgânica e pigmentos inorgânicos, onde a molécula é constituída por um óxido metálico ou por um sal metálico de um ácido inorgânico [4].

### Colorimetria

A colorimetria, na indústria das tintas, tem uma grande importância principalmente durante o desenvolvimento de novos produtos. Um dos sistemas mais utilizados na colorimetria é o sistema CIELab, que é composto por três eixos, como se verifica na figura 2.2, representados pelas letras L\*, a\* e b\*. O L\* representa a medida de luminosidade e varia de 100 para um branco perfeito até 0, para um preto perfeito, o a\* representa o eixo vermelho-verde onde um valor de a\* positivo corresponde a uma tonalidade avermelhada e um valor negativo a uma tonalidade esverdeada e o b\* representa o eixo amarelo-azul, onde um valor de b\* positivo diz respeito a uma tonalidade amarelada e b\* negativo a uma tonalidade azulada. Pela análise do sistema colorimétrico é possível ainda obter o valor de  $\Delta E^*$ , que corresponde à diferença total de cor e é dado pela seguinte equação [5]:

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad \text{Equação 2.1}$$

onde  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  são as diferenças individuais entre os valores das coordenadas da amostra e do padrão de L\*, a\* e b\*.

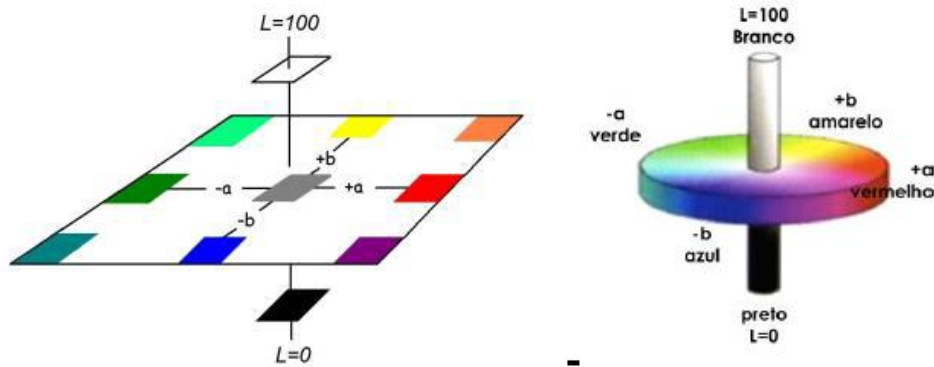


Figura 2.2 – Representação do espaço  $L^*a^*b^*$  [5].

### 2.1.2. Cargas

As cargas são substâncias que sob a forma de partículas mais ou menos finas, de fraco poder de cobertura e insolúveis nos veículos. Elas são utilizadas como constituintes de tintas com a finalidade de modificar determinadas propriedades como o preço, permeabilidade da película, resistência química, brilho, sedimentação, resistência à abrasão, comportamento anticorrosivo e viscosidade. As cargas mais frequentemente usadas são o carbonato de cálcio e a dolomite, devido ao seu baixo preço e à facilidade de serem solubilizadas em meio ácido, contudo, por este motivo, não devem ser usadas se um dos requisitos for a boa resistência química [4]. Para além destes, podem ainda ser usados outros compostos como cargas, como o sulfato de bário, talco, o caulino, entre outros. Esses compostos, assim como as suas características, encontram-se apresentados na tabela 2.1. As cargas podem ser brancas ou mais acinzentadas. A utilização de cargas mais acinzentadas pode dificultar ou impedir a obtenção de brancos puros e de tons muito limpos e intensos obtidos com pigmentos orgânicos [4].

Tabela 2.1 – Cargas mais comumente usadas e suas características [6].

<b>Carga</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Tamanho de partícula (µm)</b>	<b>Índice de Refracção</b>	<b>Propriedades</b>
<b>Carbonato de Cálcio</b>	$\text{CaCO}_3$	1,5 – 13	1,65	Preenchimento e controlo de corrosão
<b>Talco</b>	$\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$	2 – 15	1,58	Preenchimento e reforço de filme
<b>Sílica</b>	$\text{SiO}_2$	5 – 40	1,54	Preenchimento, resistente à abrasão
<b>Caulino</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5 - 3,5	1,57	Preenchimento e opacidade
<b>Mica</b>	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5 – 20	1,59	Preenchimento, efeito barreira e resistente à corrosão
<b>Sulfato de Bário</b>	$\text{BaSO}_4$	2 – 30	1,64	Preenchimento
<b>Dolomita</b>	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0,1 – 40	1,50	Preenchimento e dureza

### 2.1.3. Resinas

Num revestimento orgânico deve existir, obrigatoriamente, um agente capaz de formar um filme, em resultado de processos físicos e/ou químicos. Este agente, designado por resina é normalmente um componente polimérico que controla a maior parte das propriedades e desempenho do revestimento, como a dureza, força, adesão, alongamento, resistências às condições ambientais, as propriedades químicas, entre outras. As resinas são consideradas o componente mais importante destas formulações porque controlam a maior parte das propriedades de uma tinta ou revestimento [7]. Existem diferentes tipos

de resinas, sendo as mais usadas as resinas alquídicas, as resinas acrílicas, as resinas epoxídicas e as resinas de poliuretanos [8].

### 2.1.3.1. Resinas alquídicas

As resinas alquídicas são obtidas a partir da condensação de álcoois polihídricos com ácidos polibásicos. Como estas resinas, na sua forma pura são dificilmente solúveis, elas são frequentemente modificadas com ácidos gordos adequados, como se verifica na figura 2.3, onde está representada uma reação de síntese de uma resina alquídica [10]. Estes produtos podem ainda ser endurecidos através da reação com o oxigénio atmosférico – resinas secativas – ou em reação com outros polímeros e/ou elevadas temperaturas – resinas não secativas [4].

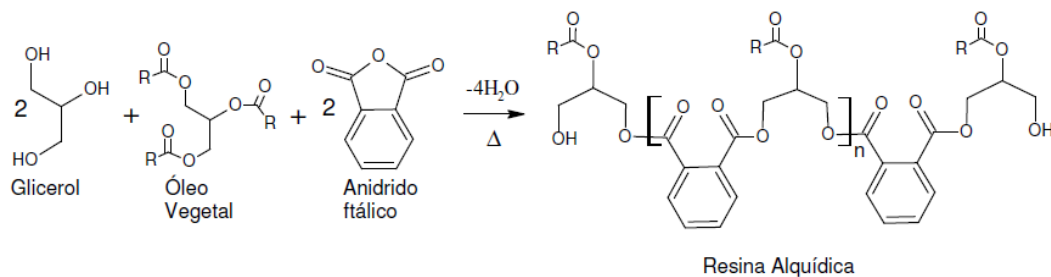


Figura 2.3 – Reação de policondensação básica de resinas alquídicas [9].

Estes produtos são usados na preparação de revestimentos decorativos e industriais, sendo a facilidade de aplicação e o excelente acabamento o motivo desta escolha. Para além disso, têm outras vantagens, como uma excelente resistência à exposição solar e à água, poderem ser aplicadas em qualquer tinta e não requerem nenhum pré-tratamento especial. Contudo, apresentam como desvantagem a baixa resistência a intempéries e o aparecimento de amarelecimento [7].

### 2.1.3.2. Resinas acrílicas

As resinas acrílicas são caracterizadas pela presença de um ou vários radicais substituintes do tipo: carboxílicos, ésteres, amidas ou nitrilo.

Tanto a natureza do álcool que gera o éster acrílico, como a massa molecular do polímero influenciam fortemente as propriedades físicas das resinas acrílicas. Um parâmetro importante para as resinas acrílicas é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) visto que normalmente estas resinas são termoplásticas. Abaixo da  $T_g$ , as cadeias

poliméricas têm uma posição e configuração fixa, enquanto que acima da  $T_g$  podem existir movimentos de rotação e de torção. O processo de formação de filme é baseado na libertação do solvente à temperatura ambiente ou por secagem forçada. [10].

Estas resinas conferem à tinta uma resistência à intempérie que excede significativamente a dos outros polímeros de igual custo, para além da excelente resistência à exposição solar e à água, características que fazem com que a sua utilização tenha tido um grande incremento durante as décadas de 60 e 70 e que hoje em dia sejam utilizadas correntemente numa grande variedade de produtos para a indústria, construção civil e decoração. Para além disso, as tintas constituídas por esta resina são de secagem rápida, têm grande durabilidade e grande estabilidade ao envelhecimento, sendo por este motivo bastante usadas em fachadas exteriores [4]. Como desvantagem, estas resinas, por serem maior parte termoplásticas são menos duras, comparadas com as tintas constituídas por outras resinas.

### 2.1.3.3. Resinas de poliuretano

Estas resinas sintéticas contêm um grupo repetido, denominado por poliuretano, como evidenciado na figura 2.4.

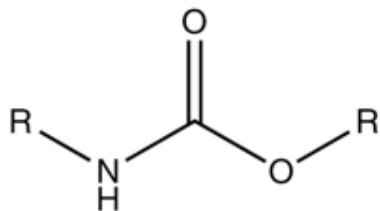


Figura 2.4 - Estrutura do poliuretano [11].

As resinas de poliuretano resultam da reação de isocianatos com compostos que contenham grupos hidróxilo tais como óleos secativos com grupos álcoois reativos, poliésteres e poliéteres. A combinação única de propriedades tais como a resistência à intempérie, dureza superficial, flexibilidade e resistência química levou a que se generalizasse a utilização dos poliuretanos, tendo a sua popularidade vindo a crescer no seio da indústria de tintas e vernizes. Este tipo de resinas quando incorporadas na tinta fazem com que esta tenha boas propriedades mecânicas, como uma boa adesão, uma grande retenção de cor e brilho e excelentes propriedades de formação de filme [4]. Por outro lado, uma das desvantagens do uso deste tipo de resinas é que muitas delas não são

monocomponentes, pelo que quando são usadas têm de ser feita uma pré-mistura de dois componentes, o que pode fazer com que haja um aumento de preço e uma maior dificuldade na aplicação.

#### 2.1.3.4. Resinas epóxi

Os constituintes básicos das resinas epóxi são os anéis epóxis, que são poliéteres constituídos a partir de monómeros nos quais o grupo éter toma a forma de um anel de três compostos que é conhecido como anel epóxido, que se encontra representado na figura 2.5 [13].

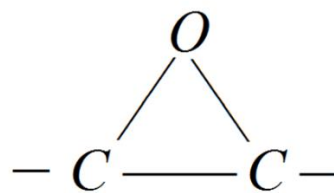


Figura 2.5 – Estrutura do anel epóxi [12].

A forma mais comum de se produzir a resina epóxi é a partir do cloreto de 2,3-epoxipropil (epicloridrina) e do bisfenol A, conforme reação da figura 2.6, em que se forma uma molécula linear com dois grupos epóxi nas extremidades da molécula [12].

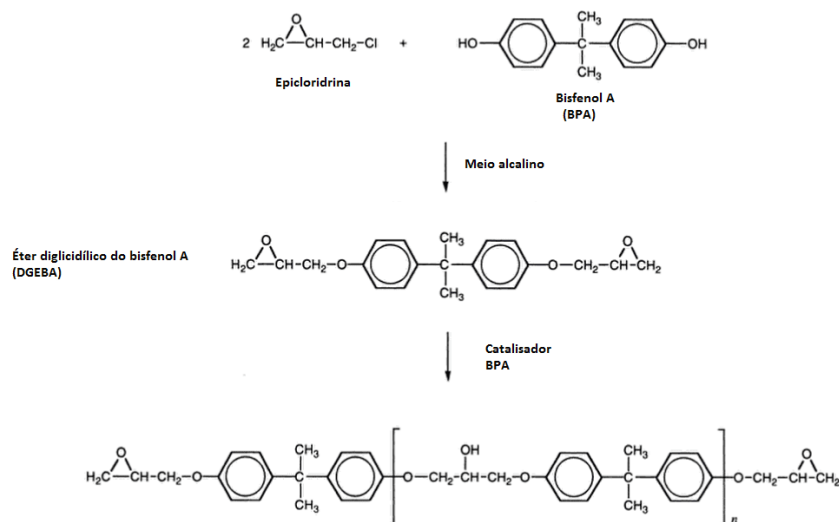


Figura 2.6- Reação da epicloridrina com o bisfenol A [12].

As resinas sólidas em solução endurecidas com adutos aminados ou com poliaminas dão origem a películas duras, de alta resistência aos produtos químicos em geral e excelente resistência à água pelo que são preferidas para proteção anticorrosiva e pintura de estruturas imersas. As resinas líquidas, visto que são isentas de solventes e permitem a aplicação de elevadas espessuras de película seca por demão, têm sido usadas para tintas para pavimentos e para superfícies que estão em contacto com produtos químicos. Elas são usadas, também, para proteção anticorrosiva pelo facto de permitirem a obtenção das espessuras totais habituais com um reduzido número de demãos e permitirem formular produtos de baixo conteúdo em compostos voláteis orgânicos [12]. As principais vantagens destas resinas são a facilidade de cura, a forte adesão, o baixo encolhimento, a elevada durabilidade e excelentes propriedades mecânicas e elétricas [7]. Tal como as resinas de poliuretano, as resinas epóxi também não são monocomponentes, sendo por isso o seu preço mais alto e a sua maior dificuldade na aplicação uma barreira para que o seu uso não seja mais generalizado. Para além disso, outra desvantagem deste tipo de resinas é a degradação aos raios UV.

#### **2.1.4. Aditivos**

Os aditivos são substâncias incorporadas em pequena percentagem nas tintas e vernizes com o fim de alterar acentuadamente determinadas características das mesmas. Estes componentes são agrupados de acordo com a função que têm como pode observar-se na tabela 2.2, podendo ser divididos em: agentes dispersantes, agentes anti-espuma, coalescentes, espessantes, reguladores de pH, biocidas, inibidores de corrosão, secantes, agentes anti-pele, entre outros [6].

Tabela 2.2 – Exemplo de tipos de aditivos [6].

<b>Aditivos</b>	<b>Função</b>
Agentes dispersantes	Evitar a aglomeração e posterior floculação de partículas primárias de pigmentos e cargas.
Agentes anti-espuma	Evitar ou diminuir a formação de espuma indesejável.
Coalescentes	Facilitar a formação de filme, baixando a TMMF.
Espessantes	Garantir a estabilidade da viscosidade
Reguladores de pH	Permitir conferir à tinta o pH pretendido
Biocidas	Evitar o ataque de microrganismos, como fungos, bactérias, algas e leveduras.
Inibidores de corrosão	Evitar ou diminuir a corrosão
Secantes	Provocar uma apreciável redução do tempo de secagem à temperatura ambiente
Agentes anti-pele	Impedir a formação de peles à superfície dos produtos nas embalagens, durante a armazenagem.

#### **2.1.4.1. Agentes Dispersantes**

Os agentes dispersantes representam um componente essencial da maioria das formulações de pintura e revestimento, sendo que a sua função especializada garante força corante, brilho, estabilidade da viscosidade e evita sedimentação de partículas. Os agentes dispersantes atuam evitando a aglomeração e posterior floculação de partículas primárias de pigmentos e cargas.

Desta forma, os polímeros que fazem parte destes agentes dispersantes ligam-se quimicamente à superfície das partículas de pigmentos, tornando-as fortemente carregadas eletricamente o que provoca uma repulsão electrostática entre as partículas, evitando assim a formação de aglomerados.

A figura 2.7 apresenta uma visão geral da correlação entre o tamanho das partículas de pigmentos e cargas e algumas propriedades, como a opacidade, a viscosidade e a força corante. Normalmente, uma maior intensidade de cor é obtida com

menores tamanhos de partícula. No entanto, a área de superfície tem de ser estabilizada para evitar a re-aglomeração das pequenas partículas. Observa-se também que a viscosidade é alta quando os tamanhos das partículas são menores, limitando a quantidade de pigmento na formulação e criando a necessidade de redução de viscosidade. Tanto a redução de viscosidade como a estabilização podem ser obtidas usando agentes dispersantes otimizados [13].

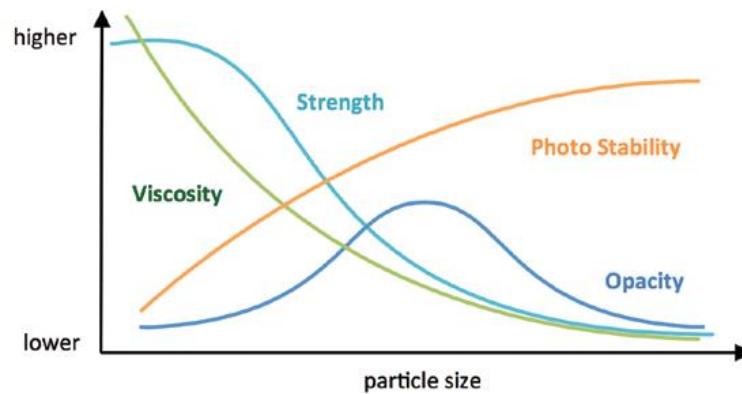


Figura 2.7 – Relação entre o tamanho de partículas e a opacidade, a viscosidade e a força corante [13].

O processo de dispersão de pigmento pode ser dividido em três etapas: a molhagem, a dispersão e a estabilização (figura 2.8). Na primeira etapa, todo o ar e misturas que estão na superfície do pigmento são deslocados e, portanto, são substituídos pela solução de resinas. A solução de resinas molha as partículas de pigmento e a interface pigmento/ar é transformada numa interface da solução de pigmento/resinas, sendo que a solução de resinas deve penetrar nos espaços intersticiais do aglomerado [13]. A segunda etapa diz respeito à dispersão atual do pigmento, sendo que os pigmentos aglomerados são divididos através da energia mecânica (força de impacto e forças de cisalhamento), havendo redução do seu tamanho de partícula. O ideal será que as partículas sejam as mais pequenas quanto possível de forma a que não se consigam dividir mais. Na última etapa, a dispersão de pigmentos deve ser estabilizada para evitar a formação de floculação não controlada.

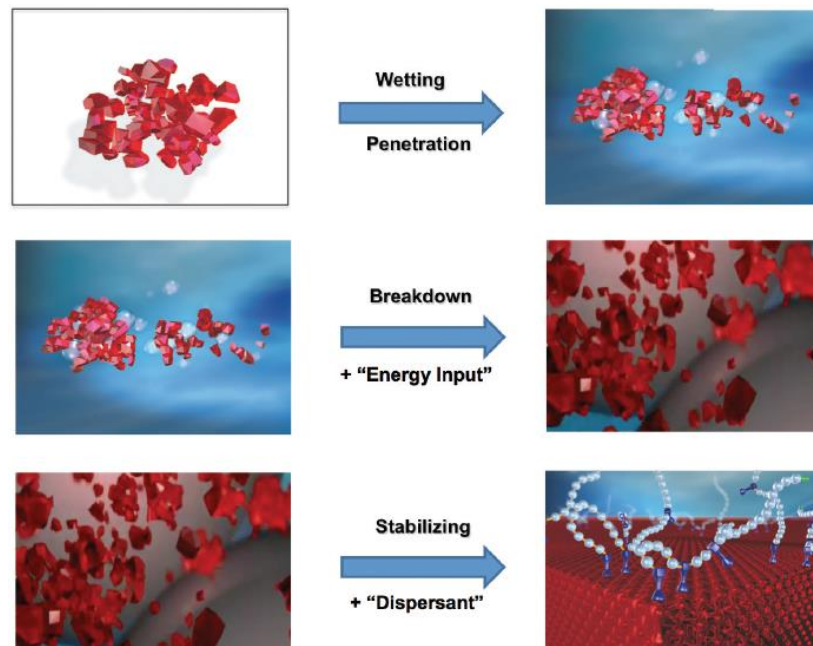


Figura 2.8 – Etapas do processo de dispersão [13].

#### 2.1.4.2. Inibidores de corrosão

Um inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, inibe a ocorrência das reações de corrosão. Os inibidores podem ser classificados quanto à sua composição em orgânicos ou inorgânicos, e quanto ao seu comportamento em oxidantes, não oxidantes, anódicos e catódicos. De notar que o tipo de inibidor que se pretende usar num processo vai sempre depender do objetivo final ou dos resultados esperados, ou seja, se se pretende inibir, retardar ou eliminar o agente corrosivo do meio [14].

#### 2.1.5. Solventes e diluentes

Os solventes são líquidos voláteis nas condições normais de secagem capazes de dissolver o veículo fixo de tintas e vernizes. Os diluentes são também líquidos voláteis, parcial ou totalmente miscíveis com o veículo, que são adicionados a uma tinta ou a um verniz durante o processo de fabrico ou no momento da aplicação, tendo como função a redução da viscosidade. Os solventes e diluentes mais usados são os hidrocarbonetos alifáticos (*white spirit*, heptano), os aromáticos (toluol, xilol, naftas pesadas), solventes clorados, alguns álcoois, entre outros. Estes dois grupos de veículos voláteis das tintas permitem dissolver a resina e proporcionar uma solução clara e homogénea e também garantir uma adequada evaporação dos solventes devido ao processo de secagem. Para

além disso permitem que durante todo o processo de secagem possa haver a evaporação dos solventes [4].

Tendo em conta, os compostos voláteis das tintas eles podem ser constituídos por dois elementos: por solventes orgânicos, ou por água. É deste constituinte que derivam os termos “tinta de base aquosa” e “tinta de base solvente” [15].

#### **2.1.5.1. Tintas de base solvente**

As tintas de base solvente são tintas que usam solventes orgânicos para dispersar os pigmentos de cor. Estes solventes usados são apropriados para penetrar no substrato, eliminando a necessidade de uma camada de revestimento especial. Os solventes evaporam no ar, o que permite a secagem imediata do substrato [16].

Os revestimentos de base solvente têm como vantagem, relativamente ao de base aquosa, o facto de serem menos suscetíveis a condições ambientais como a temperatura e a humidade na fase de cura [15].

#### **2.1.5.2. Tintas de base aquosa**

As tintas de base aquosa começaram a ser usadas no início dos anos 50, na construção civil, principalmente na pintura de interiores. Foi a partir deste momento que este tipo de tintas e revestimento se tornaram populares devido ao seu baixo odor, inflamabilidade e facilidade de aplicação. Este tipo de tintas é ideal para ser usada num espaço pequeno e fechado, pois têm menos concentração de materiais inflamáveis. Desta forma, estas tintas são uma boa forma de reduzir a produção de COV's (compostos orgânicos voláteis), sendo consideradas tintas mais amigas do ambiente em comparação com as tintas de base solvente [17].

Em 2013, o mercado global, no que diz respeito aos revestimentos, era superior a 38 milhões de toneladas. Os mercados que mais usam os revestimentos à base de água são a Europa e a América do Norte. O mercado de revestimentos industriais contempla uma larga gama setores de aplicação, desde sistemas de alta especificação para o mercado automóvel e para revestimentos de proteção de decoração para componentes metálicos em geral. Os revestimentos industriais de base aquosa neste setor representam menos de 20% do mercado. As experiências no campo das tintas usadas na proteção anticorrosiva, baseadas nas tintas de base aquosa, teve lugar no início dos anos 50. A partir de 1967

começaram a usar-se co-polímeros de estireno/acrilatos e butadieno/estireno, pigmentados inicialmente com cromato de zinco ou estrôncio e mais tarde com boratos e fosfatos de zinco modificados [17].

Nas tintas de base aquosa, o solvente é substituído pela água em grande parte, sendo usado apenas como um agente coalescente para uma formação adequada da película e para controlar a evaporação da água. Estes tipos de tintas secam através da evaporação da água. Durante o processo de secagem, as partículas dispersas fundem-se e formam um filme [15].

A água, embora seja considerada um substituto promissor para solventes em algumas situações, também é um componente-chave do processo de corrosão. Se a água entrar em contato com o substrato antes que o revestimento seja aplicado, pode ocorrer a oxidação. Para garantir que não é esse o caso, os revestimentos de base aquosa devem ser formulados de modo que a que a corrosão não ocorra durante o processo de secagem. O fenómeno de corrosão logo após a aplicação é conhecido como corrosão instantânea (*corrosão flash* ou *flash-rust*) [15].

## 2.2. Corrosão

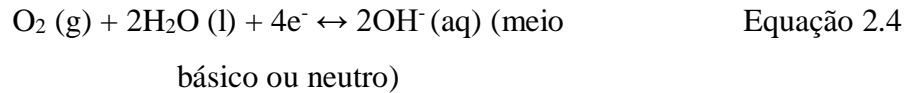
A corrosão é um processo espontâneo e, por este motivo, os processos corrosivos estão presentes em todos os locais e a todo o instante na nossa vida quotidiana. A corrosão define-se como um processo de deterioração de materiais, especialmente metálicos, pela ação eletroquímica ou química do meio. Através do processo de corrosão, o material metálico passa da forma metálica energeticamente metaestável à forma combinada (iónica), energeticamente mais estável, resultando em desgaste, perda de propriedades, alterações estruturais, *etc.* [4]. A corrosão química para que ocorra não necessita de água e realiza-se, geralmente, a temperaturas elevadas, acima do ponto de orvalho, ou seja, a temperatura na qual o vapor de água presente no ar passa ao estado líquido na forma de pequenas gotas por condensação. Ela realiza-se devido à interação direta entre o metal e o meio corrosivo, sem que haja transferência de eletrões, não havendo por isso, formação de corrente elétrica [18]. A corrosão eletroquímica é a mais frequente na natureza e realizam-se na presença de água e à temperatura ambiente, envolve reações de oxirredução. Ocorrem duas reações separadas, uma de oxidação [17]:



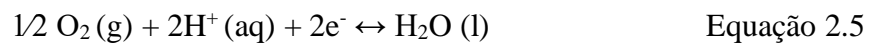
que corresponde à dissolução do metal com catiões  $\text{Fe}^{2+}$ , e uma reação de redução que, dependendo do pH do meio, pode ser:



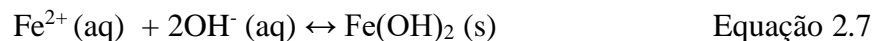
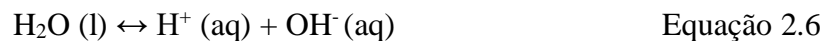
Ou



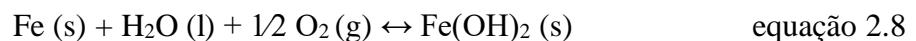
A reação catódica pode ser acelerada pela presença do oxigénio, fenómeno este que é conhecido como despolarização:



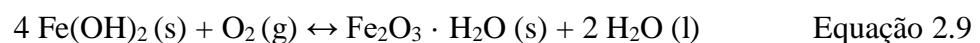
Os iões de  $\text{Fe}^{2+}$  formados no ânodo reagem com os iões  $\text{OH}^-$  resultantes da dissociação da água:



Adicionando as equações 2.2, 2.5, 2.6 e 2.7 obtemos a equação global:



A cor do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  é branca quando o óxido é puro, no entanto, apresenta-se com uma tonalidade azul esverdeada devido a uma oxidação parcial pelo ar.



O óxido de ferro hidratado tem uma coloração que pode ir desde o laranja até vermelho acastanhado e constitui a maior parte da ferrugem que é possível observar. Desta forma, pode verificar-se que para que a corrosão se dê é necessário que ocorram três etapas em simultâneo: a oxidação anódica (descrita pela equação 2.2), a redução catódica (descrita pela equação 2.3 ou 2.4) e a transferência de iões através do eletrólito.

A corrosão pode ser evitada impedindo o fluxo de corrente elétrica, o que pode ser feito suprimindo qualquer uma das etapas referidas. Esta supressão, como já referida, pode ser feita com recurso à proteção das superfícies com tintas.

### **2.2.1. Tintas como proteção contra a corrosão**

A pintura constitui uma parte muito importante na proteção, manutenção e no combate à corrosão. A ocorrência de corrosão varia com a localização, os fatores físico-químicos a que o material está exposto e também os fatores biológicos. Assim sendo, a pintura é capaz de proteger as estruturas contra a ação das intempéries, do vapor de água, da água salgada, da contaminação por fungos, por bactérias e da erosão, como se de um escudo de proteção se tratasse.

### **2.2.2. Principais meios corrosivos**

Diferentes meios corrosivos contribuem para diferentes velocidades e níveis de corrosão. Os principais meios corrosivos são o solo, a atmosfera, as superfícies quentes e a imersão em líquidos (águas naturais, água do mar, produtos químicos, *etc.*). Os solos contêm humidade e sais minerais, podendo apresentar características ácidas ou básicas. Na imersão em líquidos a agressividade irá depender da presença e concentração de sais ou gases dissolvidos, enquanto que em termos de produtos químicos a agressividade dependerá da presença de água, da humidade e do grau de ionização da substância química. Em relação à atmosfera, o ar contém humidade, sais em suspensão (especialmente na orla marítima), gases industriais (especialmente gases de enxofre) e até mesmo poeiras que influenciam a corrosão do material exposto. Não obstante, o facto de os ambientes serem mais rurais ou mais industriais contribuem para diferentes ambientes corrosivos, sendo que um ambiente rural normalmente é um ambiente de menor corrosividade, enquanto que um ambiente industrial terá uma maior corrosividade.

A norma NP EN ISO 12944-2 classifica os principais ambientes aos quais as estruturas de aço podem estar expostas, com a exceção de ambientes de atmosferas especiais, sendo classificados em seis categorias de corrosividade, conforme apresentado na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Categorias de corrosividade atmosférica e exemplos de ambientes típicos, de acordo com norma NP EN ISO 12944-2.

Categorias de corrosividade		Tipos de ambientes	
		Exterior	Interior
C1	Muito baixa	-	Edifícios aquecidos com ambientes limpos (ex. lojas, escritórios, escolas, hotéis)
C2	Baixa	Atmosferas com baixo nível de poluição. Principalmente em áreas rurais.	Edifícios não aquecidos onde a condensação pode ocorrer (ex. depósitos, pavilhões desportivos)
C3	Média	Atmosferas urbanas e industriais com poluição moderada de dióxido de enxofre. Áreas costeiras com baixa salinidade.	Salas de produção com alta humidade e alguma poluição (ex. instalações de processamento de alimentos, lavandarias, fábricas de cerveja e lacticínios)
C4	Alta	Áreas industriais e costeiras com elevada salinidade.	Indústrias químicas, piscinas, estaleiros navais.
C5	Muito alta	Áreas industriais com alta humidade e atmosfera agressiva.	Edifícios e áreas com condensação quase permanente e alta poluição.
Cx	Extrema	Áreas costeiras e <i>offshore</i> com alta salinidade	Edifícios e áreas com condensação quase permanente e com alta poluição.

### 2.2.3. PVC e CPVC

A proporção entre pigmento e veículo fixo numa tinta é muito importante pois pode afetar a permeabilidade ao vapor de água, a resistência à tração e à coesão, a opacidade e o aspeto final da película. A relação entre pigmento veículo deve ser expressa através da determinação do PVC. Este é definido como a relação, em percentagem, do volume de pigmento para o volume de matéria não volátil (pigmento e veículo), conforme equação 2.10.

$$\% \text{ PVC} = \frac{\text{Volume (pigmento)} + \text{volume (cargas)}}{\text{volume (pigmento)} + \text{volume (cargas)} + \text{volume (resina)}} \times 100 \quad \text{Equação 2.10}$$

O CPVC é representado pela concentração de pigmento em volume para o nível de pigmentação em que existe a quantidade exata de veículo para preencher os espaços deixados livres entre as partículas de pigmento. Este parâmetro pode ser calculado através da absorção de óleo do pigmento, sendo dado pela seguinte equação (2.11) [19]:

$$\% \text{ CPVC} = \frac{100}{1 + \frac{\rho_{\text{pigmentos}} \times \text{AO}}{\rho_{\text{resinas}} \times 100}} \quad \text{Equação 2.11}$$

Onde AO é o valor da absorção de óleo,  $\rho_{\text{pigmentos}}$  é a massa volúmica dos pigmentos e  $\rho_{\text{resinas}}$  é a massa volúmica das resinas.

Acima do CPVC não existe resina suficiente para preencher os espaços livres e a porosidade da película aumenta significativamente. Na figura 2.9 pode ver-se a influência do PVC em várias propriedades da película seca de uma tinta, como a formação de bolhas, o enferrujamento, o brilho e a permeabilidade [21]. Verifica-se que com o aumento do PVC, há diminuição do brilho e aumento da permeabilidade e da tendência ao enferrujamento do substrato. A reta vertical que é visível corresponde ao CPVC, sendo que nesta região há equilíbrio das propriedades, o que favorece a formulação de tintas de fundo anticorrosivas próximo a este PVC. Por outro lado, as tintas de acabamento, especialmente as brilhantes, são formuladas com PVC mais baixo [20].

Embora estes valores sejam importantes de forma isolada, a razão entre o PVC e o CPVC tem uma importância muito maior, sendo uma das características que mais influencia as propriedades de uma película de tinta e é dado pela equação 2.12.

$$\text{Razão PVC/CPVC} = \frac{\text{PVC}}{\text{CPVC}} \quad \text{Equação 2.12}$$

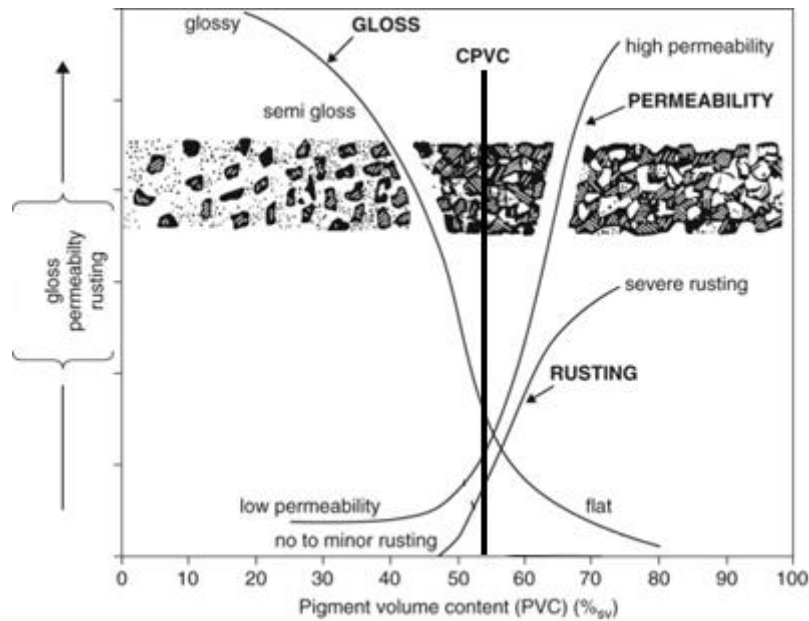


Figura 2.9 – Tendência de variação de algumas características com o PVC [20].

## 2.2.4. Mecanismos de proteção anticorrosiva

### 2.2.4.1. Proteção por efeito barreira

A proteção por efeito barreira é um mecanismo básico de proteção que está presente em todas as películas de tinta, sendo o mecanismo fundamental nas tintas de acabamento. Esta proteção atua procurando impedir o contacto entre o meio corrosivo e a superfície que se quer proteger. Os pigmentos lamelares atuam de forma a impedir a difusão da humidade e do oxigénio ou aumentar significativamente a distância de difusão entre a superfície do filme de tinta e a superfície metálica, enquanto que os pigmentos esféricos não impedem a difusão da água através da tinta, como se observa na figura 2.10 [21].

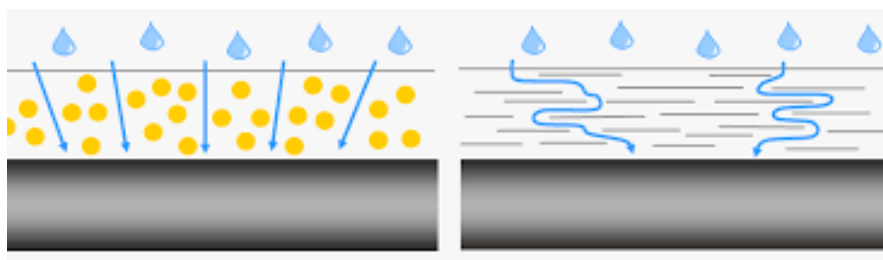


Figura 2.10 - Diferença entre os pigmentos esféricos e os pigmentos lamelares numa película de tinta [21].

Quando é aplicada uma tinta que na sua formulação incorpora pigmentos lamelares, as lamelas do pigmento orientam-se paralelamente à superfície. Desta forma, quando a tinta seca a proteção pode ser feita de três formas: formação de uma barreira que

se opõe à difusão de humidade e de poluentes, reforço da resistência mecânica da película (partículas lamelares ajudam a dispersar as tensões no seu interior e reduzem os defeitos resultantes) e tornar a superfície invisível à radiação UV [4].

#### **2.2.4.2. Proteção por inibição**

Neste tipo de proteção, os pigmentos anticorrosivos dissolvem-se na humidade existente e libertam iões inibidores que são transportados até à zona de interface metal – primário. Os pigmentos típicos deste tipo de proteção são o cromato de zinco, o tetraoxocromato de zinco, cromato de estrôncio, o fosfato de zinco e o trifosfato de alumínio. Os pigmentos podem atuar na reação catódica por consumo de eletrões livres gerados na reação de anódica, ou então, através da neutralização de substâncias ácidas ou que estimulam a corrosão, como o caso de cloretos ou sulfatos. Outra possibilidade é por passivação, isto é, através da produção de uma película muito fina que impede a passagem de iões metálicos para a solução [22].

#### **2.2.4.3. Proteção catódica**

Na proteção catódica o pigmento tipicamente usado é o zinco em pó. Quando o aço fica em contacto com o zinco, o aço passa a cátodo e o zinco a ânodo, isto é, o zinco corrói-se, protegendo o aço, visto que o zinco tem um potencial eletroquímico inferior ao ferro (elemento maioritário do aço). Nesta proteção, os pigmentos são muitas vezes designados como pigmentos sacrificiais [4].



### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Propriedades das tintas

##### 3.1.1. Viscosidade

A viscosidade é um parâmetro importante no comportamento tanto de tintas, como de outros fluídos, sendo usada para caraterizar a resistência de um fluído ao escoamento, ou seja, o seu grau de fluidez [4].

Há diferentes tipos de viscosímetros que permitem medir a viscosidade de uma tinta. Ao longo deste trabalho foram usados dois tipos de aparelhos de viscosidade, um viscosímetro *Stormer*, que está representado na figura 3.1 a) e um reómetro que está representado na figura 3.1 b). O viscosímetro de *Stormer* dá a indicação do valor da viscosidade para apenas uma taxa de corte, sendo que para comparar várias tintas, a medição foi sempre feita à mesma temperatura, neste caso a 25°C. Já no reómetro é possível fazer diferentes tipos de testes reológicos às tintas, sendo que neste trabalho foi feita a análise da viscosidade de diferentes formulações para diferentes taxas de corte.



a)



b)

Figura 3.1 – Exemplos de aparelhos de medição de viscosidade: a) Viscosímetro *Stormer*; b) Reómetro.

### 3.1.2. Massa volúmica

A massa volúmica de uma tinta é caracterizada como o quociente entre a massa de uma dada tinta e o seu volume. Para a medição da massa volúmica de neste trabalho foi usado um picnómetro metálico de capacidade e tara conhecida, como se verifica na figura 3.2. Tal como referido para a viscosidade, para comparação de diferentes tintas é imperativo foi efetuada a medição deste parâmetro sempre à mesma temperatura [4].



Figura 3.2 - Exemplo de um picnómetro metálico.

### 3.1.3. Brilho

O brilho nas tintas é também uma característica bastante importante, visto que na indústria existem tintas que vão desde baixo brilho, designadas por tintas mate e tintas com alto brilho, as tintas brilhantes. Quanto mais luz direta for refletida, mais óbvia será a impressão de brilho. Em tintas de alto brilho a luz incidente é diretamente refletida na superfície, ou seja, somente na direção principal da reflexão. O ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão (figura 3.3). Já numa tinta mate ou semi-brilhante quanto mais uniforme a luz for espalhada, menos intenso será o reflexo na direção principal e a superfície parecerá mais opaca (figura 3.4) [23].



Figura 3.3 – Reflexão da luz numa superfície brilhante [23].

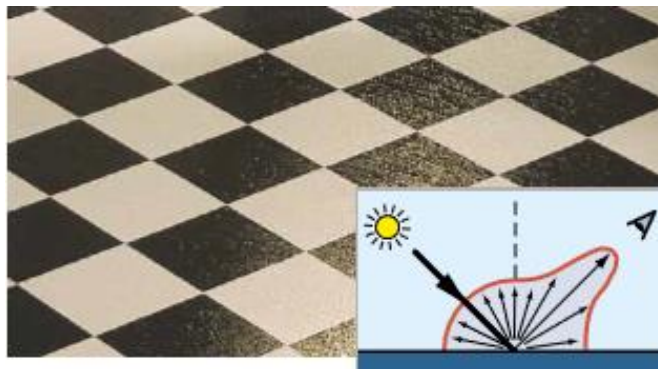


Figura 3.4 – Reflexão da luz numa superfície mate ou semi-brilhante [23].

A medição do brilho pode ser feita com um medidor de brilho (figura 3.5) e está relacionada com a quantidade de luz refletida de um padrão de vidro preto com um índice de refração padrão definido de 100 unidades de brilho. As medições são feitas a 20°, 60° e 85°. O valor de 60° é o valor que permite determinar o tipo de tinta quanto ao brilho. Com um ângulo de 60°, se obtido um valor de 10 a 70 unidades de brilho estamos perante uma tinta semi-brilhante, acima de 70 unidades de brilho, uma tinta com alto brilho, e abaixo de 10 unidades de brilho, uma tinta de baixo brilho.

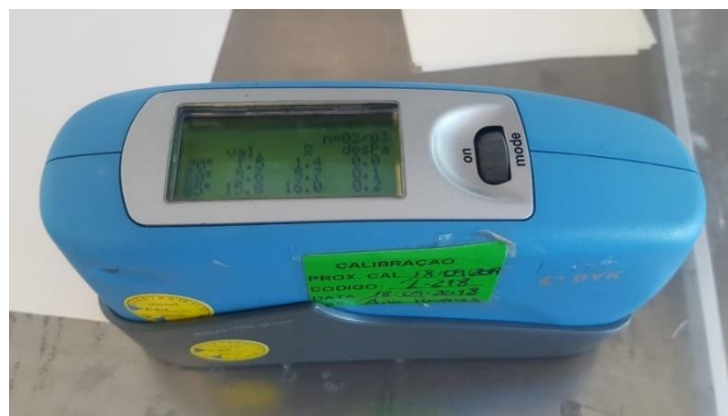


Figura 3.5 – Instrumento para medição do brilho.

### 3.1.4. Aderência em seco e húmido

A adesão de uma tinta consiste na perfeita e permanente aderência da mesma à superfície que se pretende proteger [4]. Caso a aderência não seja boa, isto pode provocar problemas, como o caso de empolamentos ou bolhas, o que poderá resultar mais tarde na corrosão do material.

Para testar a aderência em seco depois de feita a aplicação das tintas no substrato é feita a avaliação segundo a norma NP EN ISO 2409:2012, enquanto que em húmido antes de ser feita a avaliação pela norma, as placas de aço com a tinta são colocadas em contacto com água, durante um período de 2h, tal como se verifica na figura 3.6.

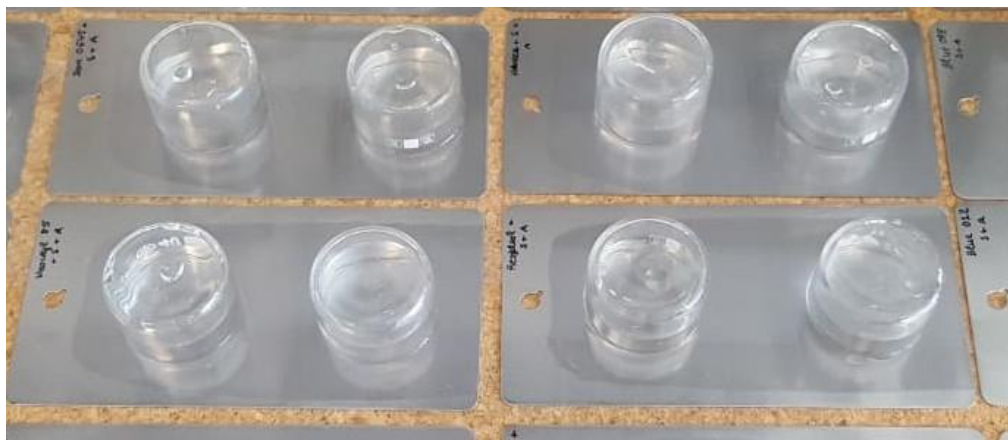


Figura 3.6 - Placas em contacto com a água na zona lixada e não lixada.

A norma NP EN ISO 2409:2012, permite fazer a avaliação da aderência realizando o teste da quadrícula. Este teste consiste num corte cruzado que é feito no substrato, onde é aplicado o revestimento, com um objeto cortante, como se verifica na figura 3.7. Posteriormente é colocada fita cola sobre o corte e depois retirada de forma a verificar a aderência. A classificação dos resultados é feita através da tabela 3.1, que se encontra na norma referida (NP EN ISO 2409:2012).

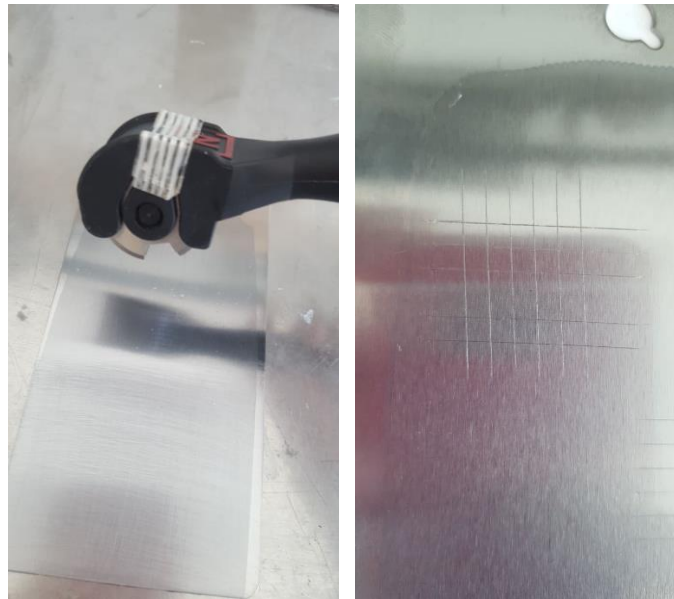


Figura 3.7 - Método da quadrícula para verificação da aderência.

Tabela 3.1 - Classificação dos resultados dos testes de aderência, de acordo com norma NP EN ISO 2409:2012.

Classificação	Descrição	Aspeto da quadrícula (exemplo para 6 incisões)
0	Bordos das incisões perfeitamente lisos; nenhum dos quadros da quadrícula se destacou.	-
1	Destacamento de partículas do revestimento nas intersecções das incisões que não afeta mais de 5 % (inclusive) da quadrícula.	
2	Destacamento do revestimento ao longo dos bordos das intersecções e/ou das próprias intersecções das incisões afetando mais do que 5 % e até 15 % (inclusive) da quadrícula.	
3	Destacamento do revestimento ao longo dos bordos das incisões em parte ou na totalidade, em largas faixas, ou destacamento em parte ou na totalidade em diversas zonas das quadrículas, afetando mais do que 15 % e até 35 % (inclusive) da quadrícula.	
4	Destacamento do revestimento ao longo dos bordos das incisões em largas faixas, ou destacamento de alguns quadrados, em parte ou na totalidade, afetando mais do que 35 % e até 65 % (inclusive) da quadrícula.	
5	Todos os graus de destacamento que não podem ser classificados até à classe 4.	-

### 3.1.5. Teste de corrosão instantânea

Este teste permite avaliar o aparecimento de corrosão instantânea (*flush-rust*) ao longo do substrato onde é aplicada a formulação. Para este teste é feita a aplicação da formulação ou tinta no substrato e depois de formado o filme é feita a análise visual e, também, a análise através da medição de cor, através de um espectrofotómetro Colormetrix, modelo DC400.

### 3.1.6. Absorção de água

A absorção de água da película de tinta diz respeito à quantidade de água que é absorvida por uma dada tinta quando aplicada numa dada superfície. Neste método existem diversas variáveis que influenciam a absorção de água em maior ou menor quantidade, nomeadamente a composição química da tinta, a polaridade da resina, as condições de secagem da película, entre outros.

Para o estudo da absorção de água, é feita a aplicação da tinta base, num substrato, como se verifica na figura 3.8, com um aplicador retangular de 400  $\mu\text{m}$ . Depois da película de tinta ter filmificado, ela é retirada do substrato e cortadas 3 amostras em quadrados de 4x4 cm. Posteriormente cada uma das amostras é pesada na balança analítica, sendo depois emergidas em água, durante um período de 2 h. Depois deste tempo elas são retiradas da água e secas com papel absorvente, sendo pesadas novamente. Desta forma, a absorção de água é dada pela diferença entre a massa final, depois de ter havido contacto com a água, e a massa inicial da amostra.



Figura 3.8 - Aplicação para estudo da absorção de água através das diferentes resinas.

### 3.1.7. Teste do nevoeiro Salino

O teste de nevoeiro salino é um teste de envelhecimento acelerado, que permite verificar a degradação das propriedades dos materiais e revestimentos relativamente à corrosão. O teste consiste em colocar as amostras numa câmara, conforme figura 3.9, com uma solução salina de 5% de NaCl, permitindo assim recriar um ambiente altamente corrosivo. A duração do teste varia consoante o tipo de material ou revestimento. Desta forma, ao longo deste trabalho foi feita para os diferentes parâmetros e matérias primas analisadas, a avaliação da performance anticorrosiva.



Figura 3.9 – Câmara de nevoeiro salino, Q-FOG.

A classificação dos resultados obtidos no teste de nevoeiro salino é feita com base no grau de empolamentos, no grau de fissuração, no grau de corrosão e na delaminação e corrosão no risco. Para avaliação do grau de empolamentos e fissuração é usada a norma ISO 4628-2 e ISO 4628-4, respetivamente em que a avaliação é feita segundo a tabela 3.2, retirada da norma ISO 4628.

Tabela 3.2 – Esquema de classificação para designação dos empolamentos e grau de fissuração, em termos de quantidade e tamanho, segundo a norma ISO 4628-1.

<b>Quantidade</b>	<b>Classificação</b>	<b>Tamanho</b>	<b>Classificação</b>
Nenhum	0	Não são visíveis abaixo de uma ampliação de 10x	S0
Muito poucos	1	Apenas visíveis com uma ampliação de 10x	S1
Poucos	2	Visíveis com visão normal	S2
Moderados	3	Claramente visíveis com visão normal (acima de 0,5 mm)	S3
Consideráveis	4	0,5 mm a 5 mm	S4
Muitos	5	Maiores que 5 mm	S5

Em relação ao grau de corrosão esta avaliação é feita segundo a norma ISO 4628-3 que classifica o grau de corrosão segundo a tabela 3.3, que é retirada dessa mesma norma.

Tabela 3.3 – Classificação do grau de corrosão, relativamente à área corroída, segundo a norma 4628-3.

<b>Classificação do grau de corrosão</b>	<b>Área corroída (%)</b>
<b>Ri 0</b>	0
<b>Ri 1</b>	0,05
<b>Ri 2</b>	0,5
<b>Ri 3</b>	1
<b>Ri 4</b>	8
<b>Ri 5</b>	40 a 50

Por último, em relação ao grau de delaminação e corrosão no risco este é classificado segundo a norma ISO 4628-8, sendo que esta classificação é obtida usando expressões analíticas, em que a equação 3.1 se refere ao cálculo do grau de delaminação e a equação 3.2 ao cálculo do grau de corrosão.

$$d = \frac{d_1 - w}{2} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde  $d$  é o grau de delaminação em milímetros (mm),  $d_1$  é largura média da zona de delaminação (mm) e  $w$  é a largura original da risca.

$$c = \frac{w_c - w}{2} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde  $w$  é o grau de corrosão em milímetros (mm),  $w_c$  é largura média da zona de corrosão (mm) e  $w$  é a largura original da risca (mm).

De salientar que em todas estas normas apresentadas, para além da classificação ser feita de acordo com estas tabelas apresentadas e com as equações mencionadas, as mesmas têm suportes fotográficos para que esta classificação possa ser feita dessa forma também.

### 3.1.8. Teste do envelhecimento acelerado

O teste de envelhecimento acelerado é feito recorrendo ao equipamento representado na figura 3.10, conhecido como QUV. O equipamento de QUV permite reproduzir o dano que ocorre ao longo de vários meses ou anos ao ar livre, expondo a filme a ciclos alternados de luz UV e a humidade e temperaturas elevadas, de forma a simular os vários tipos de ambientes que podem ser sentidos [24]. Este teste é realizado segundo a norma ISO 11507, método A, em que as amostras são submetidas a um período de 4h de irradiação a 60°C, seguidas de 4h de condensação a 50°C, e assim sucessivamente, sendo usadas lâmpadas UVA-340 que têm um pico de absorção de 340 nm.



Figura 3.10 – Equipamento de envelhecimento acelerado, QUV.

### **3.2. Estudo dos parâmetros do teste de nevoeiro salino**

Antes de avaliar pormenorizadamente a influência das matérias primas e de parâmetros como a razão de PCV/CPV, é importante perceber e analisar quais as diferenças que vários diferentes tipos de substrato e vários tempos de cura podem ter na ocorrência de corrosão. Para além disso, pretendeu-se, ainda, criar um procedimento interno de teste com o substrato selecionado, de forma a poder garantir o correto funcionamento da câmara de nevoeiro salino.

#### **3.2.1. Tipo de substrato**

O objetivo do estudo do tipo de substrato é perceber de que forma dois diferentes tipos de painéis de aço laboratorial, especificados na norma ISO 1514 se comparam com outros tipos de aço utilizados na prática pela indústria metalomecânica. Os três tipos de aço analisados estão representados na figura 3.11. O aço mais utilizado na indústria metalomecânica trata-se de um aço granalhado, que apresenta um aspeto rugoso e por isso, antes da aplicação da tinta, foi feita a medição da espessura segundo a norma ISO 19840:2018, com o medidor de espessuras da marca elcometer 415.

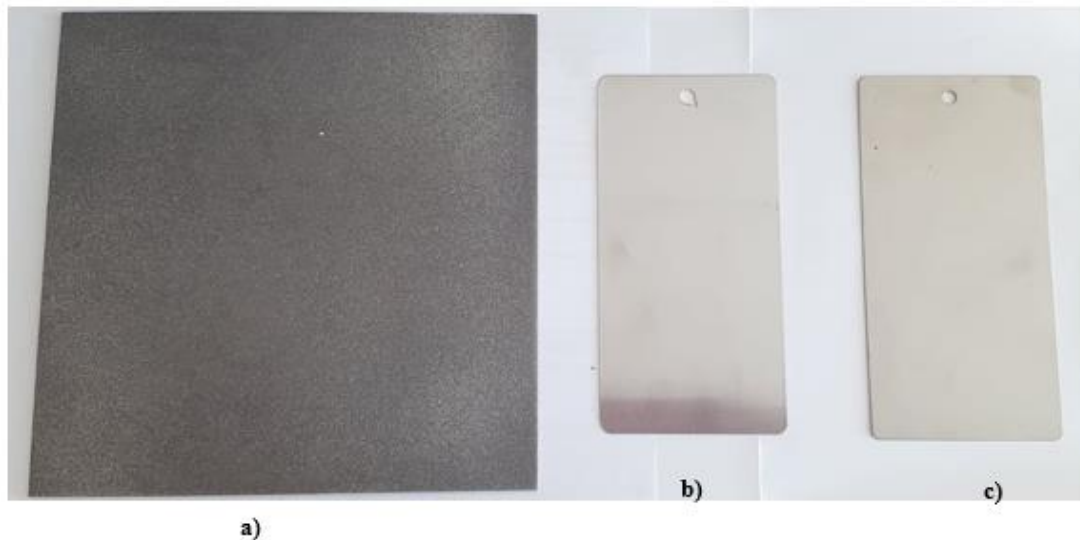


Figura 3.11 – Diferentes substratos analisados: a) Aço granalhado; b) Aço laboratorial 1; c) Aço laboratorial 2.

Para as três amostras foram feitas três repetições onde foi aplicada a mesma formulação, sendo que a aplicação da mistura foi feita com um pincel, de forma a que as espessuras das 3 amostras fossem similares. Desta forma, antes de colocar todas as amostras na câmara de nevoeiro salino, foi feita a medição da espessura de tinta em todas as amostras. Por fim, todas as placas foram colocadas no nevoeiro salino e avaliadas em quatro momentos, após 4, 24, 48 e 58 h.

### 3.2.2. Tempo de cura

Para avaliar o tempo de cura foram utilizadas quatro diferentes tintas e vernizes de base aquosa: um esmalte alquídico, um esmalte acrílico, um esmalte epoxídico e um verniz de poliuretano. Para todos eles, foram feitas quatro aplicações no substrato de aço laboratorial e deixadas a curar antes de serem colocadas na câmara de nevoeiro salino. Os diferentes tempos de cura analisados foram 7, 15, 30 e 60 dias, para todos os vernizes e tintas referidos.

### 3.2.3. Condições da câmara de nevoeiro salino

De forma a avaliar as condições da câmara de nevoeiro salino, foi necessário verificar se a mesma está a trabalhar de acordo com a norma ISO 9227. Assim sendo, e de acordo com esta, foi realizado o procedimento descrito para o teste de pulverização de sal neutro (*NSS test*), usando amostras de aço de referência CR4 com espessura de 1,20 mm e tamanho 70 × 150 mm. O procedimento consistiu, em primeiro lugar, fazer a

limpeza dos painéis usados com um solvente orgânico apropriado e deixá-los secar para que fossem pesados na balança analítica. Depois de pesados foi protegida uma das faces e os cantos com fita cola e medida a área exposta. Posteriormente os painéis foram colocados em quatro quadrantes distintos da câmara de nevoeiro salino, durante um período de 48h. Os painéis depois de retirados da câmara, foi destacada toda a fita cola colocada e as amostras foram limpas com uma solução de limpeza de HCl a 37% com hexametilenotetramina, sendo que depois de secas as amostras foram novamente pesadas. Este procedimento permite determinar a perda de massa ocorrida nas amostras colocadas no nevoeiro salino, por unidade de área. Este valor deve ser de  $70 \pm 20 \text{ g/m}^2$ . Este estudo foi feito duas vezes, com espaçamento de uma semana, de forma a perceber se há diferenças significativas.

### **3.3. Estudo das matérias primas**

#### **3.3.1. Resinas**

Para estudar como as diferentes resinas se comportam de forma distinta a diferentes testes, foram analisadas 18 resinas. Todas as resinas analisadas possuem diferentes características, que estão representadas na tabela 3.4, que influenciam o seu comportamento.

Tabela 3.4 - Características das diferentes resinas estudadas.

<b>Resinas</b>	<b>Tipo</b>	<b>% sólidos</b>	<b>TMFF (°C)</b>	<b>pH</b>
<b>Resina 1</b>	Alquídica	40 ± 2	---	7,0 a 8,0
<b>Resina 2</b>	Alquídica	42 ± 2	---	7,0 a 8,0
<b>Resina 3</b>	Epóxi	100	---	---
<b>Resina 4</b>	Poliuretano	34 a 36	---	7,4 a 8,3
<b>Resina 5</b>	Acrílica	43 a 45	7	7,3 a 7,9
<b>Resina 6</b>	Acrílica	39 a 41	---	9,0 a 9,5
<b>Resina 7</b>	Acrílica	44,5 ± 1	36 ± 2	8,5 a 9,0
<b>Resina 8</b>	Acrílica	40	32	7,0 a 9,0
<b>Resina 9</b>	Acrílica	42	5	7,0 a 9,0
<b>Resina 10</b>	Acrílica	40 ± 1	49 ± 1	8,0 a 9,0
<b>Resina 11</b>	Acrílica	46 a 48	16	8,0 a 9,0
<b>Resina 12</b>	Acrílica	40	50	8,2
<b>Resina 13</b>	Acrílica	50	32	7,5
<b>Resina 14</b>	Alquídica	38 ± 1	---	7,5 a 9,0
<b>Resina 15</b>	Alquídica	40 ± 1	---	7,0 a 8,0
<b>Resina 16</b>	Acrílica	50	22	8,0 a 9,0
<b>Resina 17</b>	Acrílica	50 ± 1	0	8,5
<b>Resina 18</b>	Alquídica	45	---	8,0 a 9,2

Tendo em conta a influência que as diferentes resinas podem ter, foram efetuados quatro testes: o da corrosão instantânea (*flash rust test*), o teste da aderência em seco e da aderência em húmido, o teste da absorção de água e por fim o teste do nevoeiro salino.

Para o teste da corrosão instantânea, o substrato de aço foi dividido em duas partes, uma que não foi lixada e outra que foi lixada, com uma lixa de grão de tipo 2. Foi então feita a aplicação de 40 g de resina com 4% de coalescente de forma a que houvesse a correta filmificação da mistura no substrato, com auxílio de um aplicador em espiral de 100 µm (figura 3.12). A avaliação do aparecimento de corrosão foi feita, passado 7 dias, quer visualmente, quer através da medição da cor obtida, com recurso a um espectrofotómetro Colormetrix, modelo DC400.

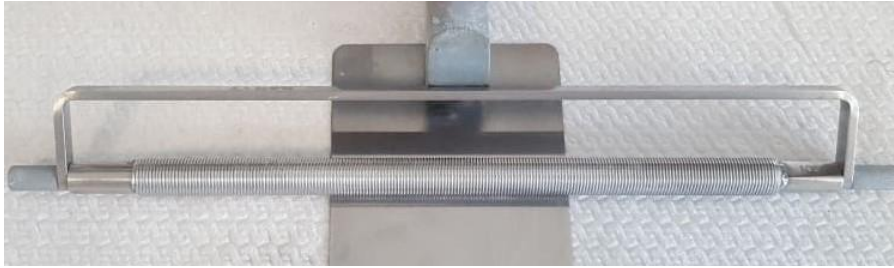


Figura 3.12 – Aplicador em espiral de 100  $\mu\text{m}$

Para testar as aderências foi usada a mistura anterior, onde se adicionou-se 1% de aditivo inibidor da corrosão instantânea. Depois de feita a aplicação procedeu-se como descrito no ponto 3.1.4. Para ver a quantidade de água que é absorvida pela resina foi feita uma formulação onde apenas se variou a resina usada, tendo sido descrito o procedimento explicitado em 3.1.6. Por fim, todas as amostras, com as formulações das diferentes resinas foram colocadas no nevoeiro salino de forma a verificar qual a resina que tem melhor performance anticorrosiva.

### 3.3.2. Dispersantes

Foram analisados 9 dispersantes distintos, com diferentes características (tabela 3.5), usando uma formulação base, onde apenas se variou o dispersante na mesma proporção. Durante a realização da formulação, foi feita a medição da viscosidade da pasta de moagem e do produto final utilizando um viscosímetro *Stormer VK2000*.

Tabela 3.5 - Características dos diferentes dispersantes estudados.

Dispersantes	Tipo químico	% sólidos	pH	Massa volúmica [g/cm <sup>3</sup> ]
<b>D1</b>	Solução de um copolímero bloqueado de alto peso molecular	40	-	1,06
<b>D2</b>	Sal de amónio de ácido acrílico	30	8,50	-
<b>D3</b>	Solução de sal de amónio de um polímero acrílico	40	7,50	1,2
<b>D4</b>	Poliacrilato de sódio	45	8,50	-
<b>D5</b>	*	-	1,0 a 3,0	1,040 a 1,080
<b>D6</b>	Solução de um copolímero com grupos com afinidade aos pigmentos	30	-	1,04
<b>D7</b>	Aditivo polimérico não iónico	48 a 52	-	1,05
<b>D8</b>	Etoxilato de alquilfenol	27	9,00	1,0
<b>D9</b>	Poliamida insaturada e sais de ésteres ácidos	-	-	-

\* Informação não divulgada pelo fornecedor

Para o estudo dos dispersantes, para além da determinação da viscosidade da pasta de moagem foi verificada a força corante, o teste de *rub-out* e também o teste do nevoeiro salino. Para a análise da força corante, foram adicionadas a 200 mL de formulação 40 unidades do corante pigmento azul, sendo a mistura resultante posteriormente colocada num agitador. Depois da mistura preparada, foi feita a aplicação numa carta de cor, com um aplicador de 150 µm. Depois de ter filmificado, a carta de cor a força corante foi analisada através do sistema CIELab.

O teste *rub-out* consiste na fricção, com o dedo de uma parte da tinta aplicada, com o objetivo de se obter indícios de floculação e flutuação do pigmento e da existência de escurecimento ou clareamento na zona de fricção.

Por fim, as placas de aço em que foram aplicadas cada formulação, foram colocadas na câmara de nevoeiro salino de forma a perceber qual o dispersante com melhores propriedades anticorrosivas e perceber se o dispersante com melhor eficiência é também o que tem melhores propriedades anticorrosivas.

### 3.3.3. Inibidores de corrosão

Para estudo da influência dos inibidores de corrosão foram analisados 12 inibidores distintos, cujas características estão representadas na tabela 3.6. Foram analisados inibidores sólidos, que são produtos inorgânicos e inibidores líquidos, que são moléculas orgânicas de forma a perceber também as diferenças entre eles. Obteve-se, desta forma, 12 formulações, onde o único constituinte que se variou foram os inibidores. No final da realização de cada uma das formulações foi feita a medição da viscosidade, utilizando também o viscosímetro *Stormer VK2000*, e da massa volúmica, de acordo com procedimento descrito no ponto 3.1.1. e 3.1.2., respetivamente.

Tabela 3.6 – Características dos diferentes inibidores de corrosão estudados.

Inibidores de corrosão	Composição	Estado Físico	Teor de sólidos (%)	pH
<b>I1</b>	Fosfato de zinco <i>standard</i> - $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Sólido	100	6,0-8,0
<b>I2</b>	Fosfato de zinco organofilizado e molibdato de zinco	Sólido	100	6,0-8,0
<b>I3</b>	Fosfato de zinco e alumínio	Sólido	100	6,8
<b>I4</b>	Fosfosilicato de zinco, estrôncio e cálcio	Sólido	100	8
<b>I5</b>	Polifosfato de zinco e alumínio	Sólido	100	6,5
<b>I6</b>	Fosfato de alumínio e zinco ECO-FRIENDLY	Sólido	100	7
<b>I7</b>	Sal de oxiaminofosfato de magnésio e cálcio	Sólido	100	9,5-10,8
<b>I8</b>	Sal de magnésio de um ácido sulfônico aromático	Líquido	50	-
<b>I9</b>	Sal de bário de um ácido sulfônico aromático	Líquido	50	-
<b>I10</b>	Derivado de amina em solução em metoxipropoxipropanol	Líquido	25,19	-
<b>I11</b>	Matriz de organo-sílica	Sólido (encapsulado)	100	-
<b>I12</b>	Matriz de organo-sílica	Sólido (encapsulado)	100	-

Os testes realizados foram a aderência a seco e em húmido, os testes de estabilidade e a verificação do brilho. Quer para a aderência em seco e em húmido, como para a verificação do comportamento ao teste do nevoeiro salino foi usado o procedimento descrito em 3.1 relativo aos diferentes testes. Para além disso, foi também verificado o

brilho e a estabilidade de cada formulação. Para análise do brilho foi feita a aplicação de cada formulação num filme de *melinex*, com um aplicador de 100  $\mu\text{m}$ . Depois de deixado filmificar, foram feitas as medições do brilho com um medidor de brilho a 20°, 60° e 85°.

O teste de estabilidade foi feito de forma a verificar se o produto se mantém com as características inalteráveis durante o tempo de vida em armazém. Para avaliar a estabilidade das formulações realizou-se, em primeiro lugar, a medição da viscosidade usando um reómetro, sendo que seguidamente todas as amostras foram colocadas numa estufa, a 50°C, numa primeira fase durante 7 dias e numa segunda fase durante 14 dias. Passado este tempo foram retiradas as amostras e feita uma nova medição da viscosidade de todas as amostras.

### **3.4. Estudo da razão PVC/CPVC**

Para analisar de que forma a razão PVC/CPVC tem influência nas tintas, foi feita a formulação de várias tintas variando apenas este parâmetro, i.e., variando a quantidade de dois constituintes: o talco e o carbonato de cálcio com a resina. Assim sendo, foram preparadas 9 formulações distintas, com as seguintes razões: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1, em que a de razão 0,2 não tem qualquer quantidade de talco nem de carbonato de cálcio e para as outras razões, num primeiro conjunto de ensaios variou-se a quantidade de talco e num segundo conjunto de ensaio variou-se a quantidade de carbonato de cálcio. De forma a estudar este parâmetro, foi analisada a viscosidade e o brilho de cada formulação, nas diferentes razões e também verificado qual o seu comportamento no teste do nevoeiro salino.

### **3.5. Otimização de formulações**

A otimização de formulações é sem dúvida um passo essencial, quando se pretende desenvolver uma nova tinta ou revestimento. Neste passo de otimização o objetivo principal foi criar uma tinta com boas propriedades anticorrosivas, mas que ao mesmo tempo consiga proporcionar também boas características e propriedades mecânicas. Desta forma, tendo em conta a análise anterior a todos os componentes da tinta, foram usados os melhores componentes de todas as categorias analisadas anteriormente, usando também uma baixa razão PVC/CPVC. Assim sendo, foi usada a resina acrílica para qual se obteve melhor resultado e também um dos melhores dispersantes com afinidade para essa mesma resina.

Na otimização realizada foram preparadas várias formulações, onde se variou o inibidor de corrosão usado.

Para verificar se as formulações preparadas preenchem todos os requisitos foi determinada a viscosidade, o brilho a 60°, a aderência quer em seco quer em húmido e feito por fim o teste do nevoeiro salino, de acordo com os procedimentos já mencionados anteriormente para estes testes. Foi também efetuado o teste de amarelecimento, usando o equipamento de QUV de forma a perceber se os inibidores induzem amarelecimento à formulação.

Por fim, de forma a compreender melhor os resultados obtidos, compararam-se as formulações criadas com tintas da concorrência que têm características anticorrosivas. Assim sendo foram analisadas 4 tintas da concorrência nas quais foram efetuados todos os testes realizados para as formulações desenvolvidas

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Estudo dos parâmetros do teste de nevoeiro salino

#### 4.1.1. Tipo de substrato

Ao analisar os três tipos de aço, o aço granalhado e os dois tipos de aço laboratoriais verificam-se algumas diferenças entre o seu comportamento, quer ao aparecimento de empolamentos, quer à sua performance anticorrosiva, após 58 h de exposição ao nevoeiro salino. Na tabela 4.1, encontram-se referidos os resultados obtidos para os diferentes tipos de aço, em que o aço 1 corresponde ao aço granalhado, o aço 2 ao aço laboratorial 1 e o aço 3 ao aço laboratorial 2. É possível verificar que para espessuras de filme seco (EFS) muito próximas, o aço 2 é o que apresenta maior número de empolamentos e uma maior propensão ao aparecimento de corrosão. O aço que tem melhor comportamento a estes dois parâmetros é o aço 1, que corresponde ao aço granalhado, ou seja, o aço mais utilizado pela indústria metalomecânica.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos para os diferentes aços analisados e espessuras de filme seco (EFS), em termos de empolamentos, corrosão, fissuração, delaminação e corrosão no risco. Aço 1: aço granalhado; aço 2: aço laboratorial 1; aço 3: aço laboratorial 2.

	EFS ( $\mu\text{m}$ )	Empolamentos	Corrosão	Fissuração	Delaminação	Corrosão no risco
<b>Aço 1</b>	38,4 $\pm$ 4,0	3(S4)	Ri3	0(S0)	0	0
<b>Aço 2</b>	36,0 $\pm$ 3,4	5(S5)	Ri5	0(S0)	0	0
<b>Aço 3</b>	34,4 $\pm$ 2,8	4(S4)	Ri4	0(S0)	0	0

#### 4.1.2. Tempo de cura

Na tabela 4.2 apresentam-se os resultados obtidos para os esmaltes e o verniz estudados. Ao analisar o esmalte epoxídico verifica-se que em termos do número e tamanho de defeitos, estes se mantêm constantes com o aumento do tempo de cura, no entanto em termos de corrosão este parâmetro aumenta sempre dos 7 até aos 30 dias, sendo que depois dos 30 dias este valor não sofre alterações. Em relação ao esmalte alquídico verifica-se que o grau de corrosão não se altera para os diferentes dias de cura, ao contrário dos defeitos apresentados que vão aumentando ao longo do tempo. Em relação ao verniz de poliuretano apenas existe uma diferença com 60 dias de cura, havendo um aumento ligeiro do número de empolamentos, sendo que o grau de corrosão se mantêm contante. Por fim, em relação ao esmalte acrílico verifica-se um aumento tanto

de corrosão como no número e tamanho dos defeitos apenas a partir dos 30 dias. Assim sendo, não existe em todas as tintas e verniz analisados diferenças significativas entre 15 dias de cura, o que aconselha a norma EN ISO 12944-6:2018) e os 7 dias de cura, que aconselhava a antiga versão da mesma norma. Para além disso, não existe qualquer grau de fissuração, nem qualquer corrosão e delaminação no risco.

Tabela 4.2 – Resultados obtidos para os diferentes tempos de cura para os diferentes esmaltes e verniz.

	<b>Avaliação</b>	<b>7 dias</b>	<b>15 dias</b>	<b>30 dias</b>	<b>60 dias</b>
<b>Esmalte Epoxídico</b>	<b>Empolamentos</b>	4(S3)	4(S3)	4(S3)	4(S3)
	<b>Grau de corrosão</b>	Ri1	Ri2	Ri3	Ri3
<b>Esmalte Alquídico</b>	<b>Empolamentos</b>	3(S2)	4(S2)	4(S2)	5(S5)
	<b>Grau de corrosão</b>	Ri1	Ri1	Ri1	Ri1
<b>Verniz de Poliuretano</b>	<b>Empolamentos</b>	4(S3)	4(S3)	4(S3)	4(S4)
	<b>Grau de corrosão</b>	Ri3	Ri3	Ri3	Ri3
<b>Esmalte Acrílico</b>	<b>Empolamentos</b>	5(S4)	5(S4)	5(S5)	5(S5)
	<b>Grau de corrosão</b>	Ri4	Ri4	Ri5	Ri5

#### 4.1.3. Avaliação do funcionamento da câmara nevoeiro salino

Ao avaliar os resultados correspondentes à análise das condições da câmara de nevoeiro salino (tabela 4.3) verificou-se que esta cumpre o requisito estipulado pela norma de  $70 \pm 20 \text{ g/m}^2$ , tanto para o ensaio 1 como para o ensaio 2. Pode afirmar-se, então, que o ambiente de corrosividade da câmara de nevoeiro salino está dentro dos limites aceitáveis não havendo diferenças significativas no espaço de uma semana de intervalo. Foi possível estabelecer um procedimento para a avaliação da câmara de nevoeiro salino que deve ser realizado com uma periodicidade de 3 meses. Caso a perda de massa média por unidade de área seja superior ao valor de  $70 \pm 20 \text{ g/m}^2$  deve ser realizada a manutenção do equipamento pela equipa responsável. Foi então criado um procedimento (Anexo A) para a empresa de forma a garantir o correto funcionamento da câmara de nevoeiro salino.

Tabela 4.3 – Valores de perda de massa/área ( $\text{g/m}^2$ ) para as amostras analisadas.

Ensaio	Amostras	Massa Inicial (g)	Área de Exposição ( $\text{m}^2$ )	Massa final (g)	Perda de massa/área ( $\text{g/m}^2$ )	Média ( $\text{g/m}^2$ )
1	1	95,08	0,01	94,45	86,68	87,33±0,90
	2	95,11	0,01	94,49	88,86	
	3	95,00	0,01	94,39	87,14	
	4	95,103	0,01	94,51	86,65	
2	1	94,14	0,01	93,37	87,59	87,43±0,93
	2	94,86	0,01	94,08	87,87	
	3	94,64	0,01	93,88	85,89	
	4	94,84	0,01	94,06	88,37	

## 4.2. Estudo das matérias primas

### 4.2.1. Resinas

Relativamente ao teste da corrosão instantânea (*flush rust test*), a avaliação dos resultados foi feita através de uma análise visual e duma análise espectrofotométrica. A avaliação visual (a olho nu) baseou-se na ocorrência ou não de corrosão. Estes resultados encontram-se apresentados na tabela 4.3, onde o símbolo + significa que há presença de corrosão e o símbolo – que não existe qualquer corrosão. Já a avaliação da cor consiste num sistema colorimétrico (CieLab), através do parâmetro  $\Delta E^*$ , ou seja, da diferença de cor relativamente a uma placa sem qualquer corrosão, sendo que quanto maior for o valor de  $\Delta E^*$  maior será a corrosão obtida. Desta forma, tendo em conta os valores obtidos (tabela 4.4), é possível afirmar que as três resinas mais suscetíveis ao fenómeno da corrosão instantânea são a resina R17, a R12 e a R13. Por outro lado, aquelas que têm menor propensão para a ocorrência são a R3, a R4, a R5 e a R2. Através dos dados, é possível também concluir que em relação às resinas R6, R7, R8 e R11 obtiveram-se valores discordantes entre o teste visual e a avaliação da cor, pois estas resinas apresentam corrosão, mas sobre a forma de pequenos pontos (figura 4.1), e não uma ocorrência de uma corrosão constante ao longo do substrato, como acontece por exemplo na resina R12. Ao analisar a zona lixada e não lixada, no substrato, em nenhuma das resinas é visível diferenças de ocorrência de corrosão instantânea.



Figura 4.1 – Ocorrência da corrosão instantânea na resina R8 e resina R12, respetivamente.

Em relação à absorção de água não foi possível avaliar a resina R14 nem a R18, devido à dificuldade de destacamento das películas formadas do substrato onde foi feita a aplicação. Apesar de não haver uma relação completamente contante pode afirmar-se, de acordo com os resultados, que para maiores valores de corrosão instantânea avaliada pelo sistema CieLab, maior é a absorção de água obtida nessas mesmas resinas, sendo que os maiores valores de absorção de água dizem respeito maioritariamente a resinas acrílicas, que são as resinas que apresentam também aparecimento de corrosão flash.

Tendo em conta o estudo da aderência a seco, experimentalmente verificou-se que não existem diferenças entre a zona lixada e a zona não lixada do substrato, ao contrário do que aconteceu em húmido. No teste da aderência em seco, a maior parte das resinas acrílicas têm total aderência ao substrato, com a exceção da resina R8. Em relação à resina R4, de poliuretano, é possível visualizar que o grau de aderência foi muito baixo, devido ao destacamento da resina que foi obtido através do teste da quadrícula. As resinas alquídicas também apresentam uma boa aderência ao substrato com a exceção da resina R14. Em relação à resina epóxi analisada, é possível também ver a sua boa aderência. Em relação à aderência em húmido, as únicas que têm total aderência ao substrato são a resina R16, que é acrílica e a resina R18, que é alquídica. Verifica-se também que na zona lixada se obtiveram melhores resultados de aderência do que na zona não lixada.

Tabela 4.4 – Resultados obtidos para o teste de corrosão instantânea (teste visual e valor de  $\Delta E^*$ , onde maior  $\Delta E^*$  representa maior corrosão), absorção de água e aderência a seco e em húmido, onde 5 é o valor que corresponde à menor aderência).

Resinas	Tipo	Corrosão instantânea		Absorção de água	Aderências		
		Teste visual	$\Delta E^*$ (diferença de cor)		Aderência a seco	Aderência em húmido	
						Zona não lixada	Zona lixada
<b>R1</b>	Alquídica	-	2,37	0,047±0,003	0	5	4
<b>R2</b>	Alquídica	-	2,30	0,053±0,003	0	5	2
<b>R3</b>	Epóxi	-	2,13	0,009±0,001	0	5	5
<b>R4</b>	Poliuretano	-	2,19	0,006±0,002	4	5	5
<b>R5</b>	Acrílica	-	2,06	0,030±0,013	0	4	0
<b>R6</b>	Acrílica	+	2,34	0,045±0,002	0	1	0
<b>R7</b>	Acrílica	+	2,35	0,035±0,001	0	4	4
<b>R8</b>	Acrílica	+	2,17	0,016±0,003	3	5	5
<b>R9</b>	Acrílica	+	7,80	0,024±0,004	0	4	1
<b>R10</b>	Acrílica	+	15,88	0,078±0,008	0	5	5
<b>R11</b>	Acrílica	+	2,43	0,035±0,002	0	2	2
<b>R12</b>	Acrílica	+	19,20	0,093±0,004	0	3	0
<b>R13</b>	Acrílica	+	22,09	0,054±0,001	0	3	1
<b>R14</b>	Alquídica	-	2,53	-	5	3	2
<b>R15</b>	Alquídica	-	2,42	0,037±0,003	0	5	2
<b>R16</b>	Acrílica	+	6,07	0,047±0,001	0	0	0
<b>R17</b>	Acrílica	+	17,18	0,064±0,005	0	5	1
<b>R18</b>	Alquídica	-	2,82	-	0	0	0

Em relação ao teste de nevoeiro salino, na tabela 4.5 estão representados os resultados obtidos depois de 58 h de exposição ao nevoeiro salino, no entanto ao fim de 4 h já se verificam alteração em termos da quantidade e número de defeitos e também em relação ao grau de corrosão. As únicas resinas que ao fim de 4 h não apresentam qualquer alteração destes parâmetros são a resina R2, a R3, a R14, a R15 e a R18. Ao fim de 28 h, já todas as resinas apresentam alterações, com a exceção da resina R3 (resina epóxi), que manteve inalterável durante as 58 h de teste, sendo esta a resina com melhor comportamento, seguida da resina R2, a R15 e R18. Já as resinas com pior

comportamento são a resina R8, a R17 e a R4. É de salientar que durante as 58 h de teste em nenhuma das resinas se verifica qualquer grau de fissuração, nem corrosão e delaminação no risco. Conclui-se assim, em conta os resultados obtidos para o nevoeiro salino, que as resinas alquídicas e a epoxídica têm melhor performance anticorrosiva que as acrílicas e a de poliuretano, sendo as melhores resinas acrílicas a R16 e R11. Para além disso é possível ainda concluir que não há relação entre os parâmetros dos diferentes testes efetuados para as resinas com sua a performance anticorrosiva.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos para o teste de nevoeiro salino após 58h.

<b>Resinas</b>	<b>Empolamentos</b>	<b>Grau de corrosão</b>	<b>Grau de fissuração</b>	<b>Delaminação</b>	<b>Corrosão no risco</b>
<b>R1</b>	1(S1)	Ri1	0(S0)	0	0
<b>R2</b>	1(S1)	Ri1	0(S0)	0	0
<b>R3</b>	0(S0)	Ri0	0(S0)	0	0
<b>R4</b>	5(S3)	Ri5	0(S0)	0	0
<b>R5</b>	4(S3)	Ri4	0(S0)	0	0
<b>R6</b>	3(S3)	Ri4	0(S0)	0	0
<b>R7</b>	5(S3)	Ri5	0(S0)	0	0
<b>R8</b>	5(S4)	Ri5	0(S0)	0	0
<b>R9</b>	5(S2)	Ri3	0(S0)	0	0
<b>R10</b>	5(S2)	Ri4	0(S0)	0	0
<b>R11</b>	3(S3)	Ri3	0(S0)	0	0
<b>R12</b>	5(S3)	Ri5	0(S0)	0	0
<b>R13</b>	4(S3)	Ri3	0(S0)	0	0
<b>R14</b>	3(S4)	Ri3	0(S0)	0	0
<b>R15</b>	1(S1)	Ri1	0(S0)	0	0
<b>R16</b>	3(S4)	Ri3	0(S0)	0	0
<b>R17</b>	5(S3)	Ri5	0(S0)	0	0
<b>R18</b>	2(S2)	Ri2	0(S0)	0	0

Os resultados detalhados de todos os testes efetuados para testar a influência das resinas podem ser consultados no anexo B, tabela A.1 e A.2.

#### 4.2.2. Dispersantes

Tendo em conta a viscosidade da pasta de moagem, quanto menor for o seu valor, maior é a eficiência do dispersante. Depois de feita a medição da viscosidade da pasta de moagem, verifica-se que as três formulações que têm uma viscosidade mais baixa são aquelas que contêm os seguintes dispersantes: D8, o D6 e o D7 (tabela 4.6). Já os três dispersantes que conferem maior viscosidade à pasta de moagem são: o D2, o D4 e o D9, sendo estes os menos eficientes. Desta forma, uma menor viscosidade significa que mais eficiente será o dispersante e uma maior eficiência implica que este poderá ser usado em menor quantidade na formulação.

A partir da análise visual das cartas de controlo, verifica-se que o único dispersante que apresenta *rub-out* é o dispersante D9. Verifica-se, ainda, que o dispersante 5 apresenta alguma pegajosidade, ao contrário de todos os outros dispersantes.

Na tabela encontra-se ainda representado o valor de diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) e o valor correspondente ao eixo branco-preto ( $\Delta L^*$ ). Ao analisar estes resultados, verifica-se que quanto menor a força corante, maior o valor de  $\Delta L^*$ . Analisando estes dois parâmetros é notório que os três dispersantes com maior força corante e, consequentemente menor  $\Delta L^*$  são o dispersante D6, o dispersante D8 e o dispersante D1. Desta forma, as formulações com estes dispersantes são as mais interessantes.

Ao analisar os resultados provenientes do teste de nevoeiro salino, verifica-se que ao fim de 4 h de exposição o único dispersante que não apresenta quaisquer defeitos, nem corrosão é o dispersante D3. Dos resultados apresentados na tabela 4.5, correspondentes a uma exposição de 28 h ao nevoeiro salino, é possível concluir que os três dispersantes que se comportam melhor são a dispersante D3, o D9 e D8. Os dispersantes que se comportam de pior forma, havendo maior corrosão e empolamentos, são o dispersante D5 e o D4. É importante também salientar, que similarmente ao que aconteceu no estudo das resinas, também os dispersantes analisados ao fim das 58 h de teste não apresentam qualquer fissuração nem delaminação e corrosão no risco. Todos os valores obtidos podem ser consultados de forma detalhada no anexo B, tabelas A.3 a A.5.

Tabela 4.6 – Viscosidade, resultados da colorimetria ( $\Delta E^*$  e  $\Delta L^*$ ), força corante e nevoeiro salino para cada um dos dispersantes testados

Dispersante	Viscosidade da pasta de moagem (KU)	$\Delta E^*$ (diferença total de cor)	$\Delta L^*$ (eixo branco-preto)	Força corante	Nevoeiro Salino	
					Empolamentos	Grau de corrosão
<b>D1</b>	85,9	1,66	-0,97	110,91	5(S2)	Ri3
<b>D2</b>	106,3	5,10	2,33	78,64	5(S1)	Ri4
<b>D3</b>	84,4	1,74	-0,86	109,91	5(S1)	Ri3
<b>D4</b>	110,6	1,75	0,12	99,26	5(S3)	Ri4
<b>D5</b>	86,4	2,08	0,78	94,96	5(S2)	Ri5
<b>D6</b>	79,7	1,74	-1,27	114,29	5(S1)	Ri5
<b>D7</b>	81,5	1,49	-0,42	106,26	4(S2)	Ri4
<b>D8</b>	79,0	1,63	-0,90	110,04	5(S1)	Ri4
<b>D9</b>	113	1,78	0,47	98,16	4(S1)	Ri2

#### 4.2.3. Inibidores de corrosão

Ao avaliar a aderência a seco, verificou-se que todos os inibidores estudados têm boa aderência a seco, não havendo qualquer destacamento de tinta através da avaliação feita pela norma NP EN ISO 2409:2012. Em húmido também se verifica uma boa aderência de todos os inibidores, verificando-se apenas algum destacamento da película de tinta relativamente ao inibidor I1, I4 e I5. Em relação à viscosidade final da formulação, verificou-se que os inibidores que apresentam maior viscosidade são o inibidor I8 I9 e o I12 e os que apresentam uma viscosidade mais baixa são o inibidor I10, I3 e I5. Para além disso, verificou-se que a viscosidade do inibidor I6, apesar de apresentar um valor inicial de 82,3 KU, foi aumentando ao longo do tempo durante o armazenamento. Em termos de massa volúmica, os inibidores que apresentam menor valor são o I8 e o I9. Todos estes resultados podem ser observados na tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Resultados obtidos para a viscosidade final, massa volúmica e aderências, para os diferentes inibidores.

<b>Inibidores de corrosão</b>	<b>Viscosidade (KU)</b>	<b>Massa volúmica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Aderência a seco</b>	<b>Aderência a húmido</b>
<b>I1</b>	81,8	1,317	0	1
<b>I2</b>	81,5	1,319	0	0
<b>I3</b>	80,3	1,316	0	0
<b>I4</b>	81,3	1,324	0	1
<b>I5</b>	80,8	1,321	0	1
<b>I6</b>	82,3	1,310	0	0
<b>I7</b>	86,3	1,285	0	0
<b>I8</b>	>143	1,206	0	0
<b>I9</b>	138,3	1,225	0	0
<b>I10</b>	50,3	1,283	0	0
<b>I11</b>	83,5	1,277	0	0
<b>I12</b>	90,7	1,288	0	0

Na avaliação dos resultados do brilho para todos os dispersantes analisados, foi tido em consideração, para análise, a medição feita a 60°, no entanto através da tabela 0.8, que se encontra no anexo B, podem ser consultados todos os dados obtidos para este parâmetro. Ao analisar os resultados, para a medição de 60° (tabela 4.8) é visível que os inibidores que têm um maior brilho são o inibidor I8, I9 e I10, enquanto que os que têm menor brilho são o inibidor I12, I5 e I11. Como se observa, os três inibidores com maior brilho são todos os inibidores líquidos, o que seria de esperar, pois os inibidores em pó podem retirar brilho ao sistema. Os valores obtidos para as diferentes medições do brilho podem ser consultados no anexo B, figura A.6.

Tabela 4.8 – Resultados obtido para o brilho, medido a 60°, para todos os inibidores testados.

<b>Inibidor</b>	<b>Brilho a 60°</b>
<b>I1</b>	71,9±0,4
<b>I2</b>	47,3±2,3
<b>I3</b>	51,6±1,8
<b>I4</b>	68,8±0,3
<b>I5</b>	24,4±2,9
<b>I6</b>	62,8±2,2
<b>I7</b>	58,2±1,3
<b>I8</b>	79,6±2,1
<b>I9</b>	91,1±1,3
<b>I10</b>	90,7±0,8
<b>I11</b>	35,1±2,1
<b>I12</b>	19,0±0,3

Em relação ao teste de estabilidade efetuado foram verificados diversos comportamentos em relação às formulações estudadas. Passado 7 dias, foi visível detetar que todas as formulações sofreram alteração de viscosidade, tendo havido em quase todas um aumento de viscosidade com a exceção da formulação do inibidor I4, que sofreu uma diminuição de viscosidade. As formulações com menores diferenças de viscosidade foram a I3, a I2 e a I4. Já com 14 dias, verificou-se que não há diferenças significativas com a análise feita aos 7 dias, com a exceção da formulação com o inibidor I12, em que a tinta ficou com depósito impossível de dissolver novamente, pelo que não foi possível fazer a medição no reómetro. De salientar também, que a formulação com o inibidor I6 teve um aumento da viscosidade com o tempo de armazenagem, mesmo antes de ter sido colocada na estufa. Na figura 4.2 está representado um exemplo do gráfico traçado no reómetro correspondente ao inibidor I3, que se considera como sendo o melhor inibidor em termos de estabilidade; observa-se do tempo inicial para 7 dias houve um ligeiro aumento da viscosidade, enquanto que de 7 para 14 dias não houve qualquer alteração na viscosidade da formulação, estando as linhas de ambos sobrepostas.

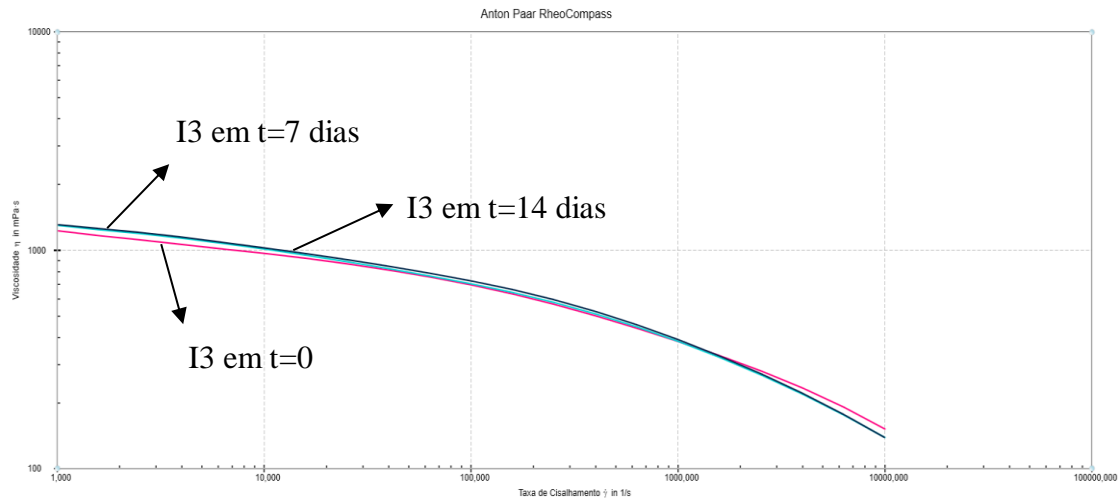


Figura 4.2 – Gráfico da viscosidade vs. taxa de cisalhamento, traçado no reómetro para o inibidor I3 no tempo inicial ( $t=0$ ), para 7 e 14 dias.

Durante o teste de nevoeiro salino, foi feita a avaliação de todos os parâmetros a várias horas (5, 29, 53 e 83 h) enquanto ocorria o teste. Na tabela 4.9 é possível verificar os resultados observados ao fim de 29 e 83 h. É visível concluir que ao fim de 29 h os inibidores com melhor comportamento são o I3 e o I4 e os piores o I7 e o I12. Os ensaios de 83 h comprovam estes mesmos resultados, sendo que o inibidor I2 também apresenta um comportamento equivalente ao I3 e I4, visto que apresentam menor número e tamanho de empolamentos e menor nível de corrosão. Para além disto, tendo em conta a exposição ao nevoeiro salino, não se verificou a existência de fissuração nem de delaminação e corrosão no risco, mesmo ao fim de 83 h.

Tabela 4.9 – Resultados da quantidade e tamanho dos defeitos e para o grau de corrosão para os inibidores testados com exposição ao nevoeiro salino de 29 e 83h.

Inibidor	Nevoeiro Salino – 29 h		Nevoeiro Salino – 83 h	
	Empolamentos	Grau de corrosão	Empolamentos	Grau de corrosão
<b>I1</b>	2(S2)	Ri1	5(S4)	Ri3
<b>I2</b>	2(S2)	Ri1	3(S4)	Ri1
<b>I3</b>	1(S2)	Ri1	3(S3)	Ri2
<b>I4</b>	1(S2)	Ri1	3(S4)	Ri1
<b>I5</b>	2(S3)	Ri2	5(S3)	Ri3
<b>I6</b>	2(S2)	Ri2	5(S3)	Ri3
<b>I7</b>	5(S4)	Ri5	5(S4)	Ri5
<b>I8</b>	3(S3)	Ri1	5(S4)	Ri4
<b>I9</b>	3(S3)	Ri1	4(S5)	Ri2
<b>I10</b>	3(S3)	Ri1	5(S5)	Ri4
<b>I11</b>	3(S3)	Ri1	4(S5)	Ri4
<b>I12</b>	5(S4)	Ri5	5(S4)	Ri5

Os valores detalhados para todas as amostras e tempos analisados podem ser consultadas no anexo B, tabela A.7.

### 4.3. Estudo da razão PVC/CPVC

No reómetro, ao analisar as viscosidades das diferentes razões analisadas foram obtidas as curvas logarítmicas de viscosidade vs. taxa de cisalhamento. Foi possível observar que tanto para as formulações de talco, como para as de carbonato de cálcio, com o aumento da razão PVC/CPVC existe um aumento da viscosidade das formulações. É possível observar este comportamento através do anexo B, figura A.1 e A.2, onde é possível observar os gráficos de viscosidade obtidos no reómetro.

Foi feita também a avaliação do brilho para as diferentes razões de PVC/CPVC analisadas. Os resultados (figura 4.3) mostram que à medida que aumenta a razão PVC/CPVC o brilho diminui, o que está de acordo com o encontrado na bibliografia, tendo em conta figura 2.9 do capítulo 2.

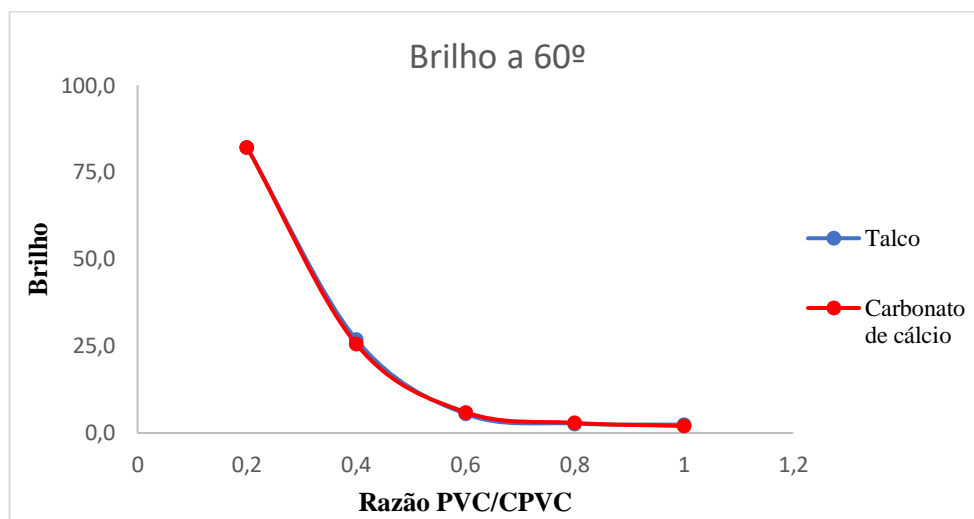


Figura 4.3 - Variação do brilho a 60° com a razão PVC/CPVC.

No teste de nevoeiro salino foi feita a avaliação das formulações com as diferentes razões de PVC/CPVC ao fim de 5, 29, 53, 75 e 101 h. Observou-se que ao fim de 5 h, para as formulações com talco, só existe empolamentos e corrosão na razão de 1. Já para as tintas com carbonato de cálcio, verificou-se que há corrosão nas amostras de razão de 0,6; 0,8 e 1 e empolamentos nas amostras com razão de 0,8 e 1. Desta forma, é possível afirmar que para razões de PVC/CPVC maiores existe também maior probabilidade de

ocorrer corrosão do que para as menores razões. Quando analisadas passado 29 h de exposição, observou-se que todas as placas apresentavam corrosão e que, em termos de empolamentos, só as formulações com razão de 0,2 não apresentam esse defeito, quer para o talco, quer para o carbonato de cálcio (tabela 4.10). É possível também observar a corrosão aumenta, com o aumento da razão PVC/CPVC. Para além disso, é possível também concluir que as amostras de talco têm maior propensão ao aparecimento de corrosão e empolamentos do que as amostras de carbonato de cálcio, o que não seria de esperar, visto que as partículas de talco são lamelares promovendo uma proteção barreira diferente da do carbonato de cálcio por se tratar de partículas esféricas.

Tabela 4.10 – Resultados obtidos para as formulações com diferentes razões de PVC/CPVC analisadas após 5 e 29 h de exposição ao nevoeiro salino.

Carga	Talco				Carbonato de cálcio			
Parâmetros	Empolamentos		Grau de corrosão		Empolamentos		Grau de corrosão	
Duração (h) PVC/CPVC	5	29	5	29	5	29	5	29
<b>0,2</b>	0(S0)	0(S0)	Ri0	Ri1	0(S0)	0(S0)	Ri0	Ri1
<b>0,4</b>	0(S0)	1(S1)	Ri0	Ri1	0(S0)	1(S1)	Ri0	Ri1
<b>0,6</b>	1(S1)	5(S1)	Ri0	Ri3	1(S1)	1(S1)	Ri1	Ri1
<b>0,8</b>	1(S1)	5(S2)	Ri0	Ri4	1(S1)	1(S1)	Ri1	Ri1
<b>1,0</b>	1(S1)	5(S1)	Ri4	Ri5	1(S1)	1(S1)	Ri4	Ri4

Todos os valores pormenorizados referentes aos testes realizados para o estudo da razão de PVC/CPVC podem ser consultados no anexo B, tabela A.8 e A.9.

#### 4.4. Otimização de formulações

Para otimização de uma formulação com as melhores características possíveis foi tido em conta os resultados obtidos através dos testes realizados para as diferentes matérias primas e também para as melhores razões de PVC/CPVC. Apesar de as resinas alquídicas apresentarem melhores resultados no geral de todos os testes, como elas têm como desvantagem o amarelecimento, para as formulações preparadas foi usada uma das

resinas acrílicas com melhores resultados, a R11. Foi também usado um dos inibidores mais eficiente e com melhor performance anticorrosiva, o dispersante D3. Foram então formuladas 3 tintas com a resina R11, dispersante D3 e variou-se o inibidor de corrosão usado para cada uma das formulações. Na formulação 7091.OT.1 não foi introduzido qualquer inibidor; na 7091.OT.2 e 7091.OT.3 foi usado 5% do inibidor I2 e I3, respetivamente.

Nas formulações preparadas a razão PVC/CPVC foi mantida baixa de forma a que as tintas tivessem uma melhor performance anticorrosiva. Assim, através dos dados obtidos (tabela 4.11), verifica-se que a formulação 7091.OT.1 tem a menor razão de PVC/CPVC, a melhor viscosidade e o maior brilho, no entanto não tem qualquer inibidor de corrosão adicionado, o que poderá provocar um pior resultado no teste de nevoeiro salino. É notório que, comparando esta primeira formulação com as restantes duas, com a adição do inibidor de corrosão se verifica uma diminuição muito acentuada do brilho da tinta.

Ao analisar as aderências em seco e em húmido verifica-se que todas as formulações apresentam uma ótima aderência, não havendo qualquer destacamento do filme em ambos os substratos analisados.

Tabela 4.11 – Razão PVC/CPVC, viscosidade (KU), brilho a 60° e resultados obtidos para a aderência em seco e húmido para as diferentes formulações preparadas.

<b>Formulações</b>	<b>Razão PVC/CPVC</b>	<b>Viscosidade (KU)</b>	<b>Brilho a 60°</b>	<b>Aderência em seco</b>	<b>Aderência em húmido</b>
<b>7091.OT.1.</b>	0,263	117,6	84,3±0,2	0	0
<b>7091.OT.2</b>	0,354	120,0	30,2±0,2	0	0
<b>7091.OT.3</b>	0,354	120,8	33,9±0,3	0	0

Para avaliar o comportamento das formulações foi feita a preparação das placas, sendo feita a aplicação com dois aplicadores em espiral distintos, um de 100 µm e outro de 200 µm, de forma a poder comparar também qual o impacto da espessura no aparecimento de corrosão. Usando o primeiro aplicador, obtém-se uma espessura próxima dos 30 µm, enquanto que com o segundo, a espessura é próxima dos 60 µm (tabela 4.12). Com o primeiro aplicador obtém-se o correspondente a uma demão, enquanto que o segundo aplicador corresponde a duas demãos, que se aproxima mais da realidade.

Depois de colocadas as amostras na câmara de nevoeiro salino, foi feita a análise das amostras após 24, 48, 97 e 122 h. Para as amostras com espessura de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$  observou-se que após 24 h já se verificaram empolamentos quer na formulação 7091.OT.1 e na 7091.OT.2, embora fossem poucos e muito pequenos, enquanto que na formulação 7091.OT.3 continuava sem qualquer defeito, sendo que as 3 não apresentavam qualquer corrosão. Passado 48 h os resultados mantiveram-se inalterados, sendo que às 97 h, a 7091.OT.3 já apresentava o desenvolvimento de empolamentos, igualando-se às outras duas formulações analisadas. Já em relação à corrosão, esta não era visível após as 97 h. O teste foi terminado às 122 h, não havendo alterações relativamente às 97 h. Já para as amostras de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , é possível concluir que, tanto em termos de avaliação dos defeitos e de aparecimento de corrosão, estes são mais rápidos e mais agressivos, sendo que após 24 h já se verificou o aparecimento de corrosão ao contrário dos filmes com maior espessura. Em suma, é possível dizer que quanto maior a espessura menor é a propensão ao aparecimento de corrosão e de defeitos e que a formulação que apresenta um melhor resultado relativamente a estes dois parâmetros é a 7091.OT.3.

Tabela 4.12 – Resultados obtidos para o teste do nevoeiro salino, após 24 e 97 h de exposição, para as formulações analisadas e respetivo EFS (espessura de filme seco).

Aplicador	Formulações	EFS ( $\mu\text{m}$ )	Empolamentos		Grau de corrosão	
			24 h	97 h	24 h	97 h
Aplicador de 100 $\mu\text{m}$	7091.OT.1	29,8 $\pm$ 1,1	1(S1)	2(S2)	Ri1	Ri2
	7091.OT.2	32,5 $\pm$ 1,0	1(S1)	2(S3)	Ri2	Ri3
	7091.OT.3	33,0 $\pm$ 1,1	1(S1)	3(S3)	Ri1	Ri2
Aplicador de 200 $\mu\text{m}$	7091.OT.1	62,1 $\pm$ 2,2	1(S1)	1(S1)	Ri0	Ri0
	7091.OT.2	66,5 $\pm$ 2,3	1(S1)	1(S1)	Ri0	Ri0
	7091.OT.3	65,3 $\pm$ 0,5	0(S0)	1(S1)	Ri0	Ri0

Ao adicionar os inibidores de corrosão, como se verificou que havia uma diminuição muito acentuada do brilho, tentou-se realizar formulações combinando o inibidor sólido I3 com um inibidor líquido. No entanto, verificou-se que ao juntar os 2 inibidores, estes não têm afinidade entre si. Desta forma, foram adicionados inibidores líquidos diferentes à formulação base 7091.OT.1 com diferentes percentagens. A formulação 7091.OT.A1 representa a formulação base com 1% do inibidor I10 já estudado anteriormente; a 7091.OT.A2 com 2% do inibidor I10; a 7091.OT.A3 com 3% do inibidor I10; a 7091.OT.B1 com 1% do inibidor I9; a 7091.OT.B2 com 2% do

inibidor I9; a 7091.OT.C1 com 1% do inibidor I8 e a 7091.OT.C2 com 2% do inibidor I8.

Foi feita a análise das viscosidades de cada uma das formulações mencionadas, mas, devido à pequena quantidade de tinta preparada, a análise foi feita usando o reómetro. Ao comparar todas as formulações analisadas com a 7091.OT.1, a 7091.OT.A1 e a 7091.OT.A2 têm uma menor viscosidade, enquanto que todas as outras têm uma viscosidade superior. Em relação à formulação 7091.OT.C2, não foi possível fazer a análise da viscosidade, visto que, quando as tintas foram colocadas no reómetro, esta formulação apresentava-se completamente sólida. Assim, desta forma concluiu-se que esta formulação não seria uma boa opção. Ao aplicar nas placas de aço as formulações com viscosidade acima da do padrão de comparação (7091.OT.A3, 7091.OT.B1, 7091.OT.B2, 7091.OT.C1 e a 7091.OT.C2), observou-se que a aplicação ou era difícil, ou ficava com as marcas do aplicador ou que ficava com muitas bolhas de ar, o que poderia alterar desta forma os resultados ao teste do nevoeiro salino, pois o substrato não ficava bem coberto com a tinta.

Foram avaliados os mesmos parâmetros das formulações anteriores para as novas preparadas com os inibidores líquidos. Verificou-se um brilho elevado (tabela 4.13) para as formulações 7091.OT.A1, 7091.OT.A2 e 7091.OT.A3, em que se usou o inibidor I10, enquanto que nas outras amostras o brilho diminuiu, sendo em duas amostras (7091.OT.B2 e 7091.OT.C2) inferior ao brilho obtido para as formulações anteriores realizadas com os inibidores sólidos. Tendo em conta a aderência a seco, observa-se na tabela 4.13 que todas as formulações têm excelente aderência, embora em húmido a aderência é má havendo destacamento total do filme.

Tabela 4.13 – Resultados obtidos para o brilho a 60°, EFS, aderência a seco e a húmido para as formulações analisadas.

<b>Formulações</b>	<b>Brilho a 60°</b>	<b>EFS (µm)</b>	<b>Aderência a seco</b>	<b>Aderência a húmido</b>
<b>7091.OT.A1</b>	80,5±0,4	64,8±2,6	0	5
<b>7091.OT.A2</b>	83,3±0,4	61,5±0,2	0	5
<b>7091.OT.A3</b>	76,6±0,1	63,1±1,3	0	5
<b>7091.OT.B1</b>	45,7±17,0	62,5±3,0	0	5
<b>7091.OT.B2</b>	19,8±18,3	64,5±7,1	0	5
<b>7091.OT.C1</b>	56,5±4,6	47,3±2,7	0	5
<b>7091.OT.C2</b>	22,6±3,9	59,9±5,2	0	5

Tendo em conta os resultados obtidos para o teste de nevoeiro salino (tabela 4.14), é possível observar que as amostras 7091.OT.B1, B2, C1 e C2 não têm boa performance, o que seria de esperar como mencionado anteriormente, devido aos defeitos que apresentavam no filme formado. Em relação às formulações que são constituídas pelo inibidor A1, verifica-se uma performance anticorrosiva aproximada das formulações com inibidores sólidos, sendo a melhor a 7091.OT.A2, que apenas apresenta às 97 h maior tamanho de empolamentos que a melhor formulação sólida, a 7091.OT.3.

Tabela 4.14 – Resultados obtidos para o teste de nevoeiro salino, após 24 e 97 h de exposição.

Parâmetros do nevoeiro salino	Empolamentos		Grau de corrosão	
	24	97	24	97
<b>Formulações</b>				
<b>7091.OT.A1</b>	0(S0)	1(S1)	Ri0	Ri1
<b>7091.OT.A2</b>	0(S0)	1(S2)	Ri0	Ri0
<b>7091.OT.A3</b>	0(S0)	1(S2)	Ri0	Ri0
<b>7091.OT.B1</b>	0(S0)	3(S2)	Ri2	Ri3
<b>7091.OT.B2</b>	0(S0)	3(S2)	Ri2	Ri3
<b>7091.OT.C1</b>	4(S1)	5(S2)	R4	Ri5
<b>7091.OT.C2</b>	4(S1)	5(S1)	Ri3	Ri5

Outro teste efetuado foi a ocorrência de amarelecimento e, para isso, foi feita a comparação da formulação, visto que esta não tem qualquer inibidor com todas as outras formulações. Assim sendo, a 7091.OT.1 foi usada como controlo para detetar se os inibidores de corrosão introduzidos nas formulações provocam amarelecimento. Ao analisar os resultados (tabela 4.15), verifica-se que tanto para 100 h, para 300 h e para 500h após exposição, a formulação 7091.OT.2 e 7091.OT.3 não apresentam valores muito acima do valor da amostra padrão, enquanto que todas as outras formulações apresentam valores superiores ao valor obtido para a formulação controlo. Pode então afirmar-se que tanto a formulação 7091.OT.2 e 7091.OT.3 não apresentam amarelecimento.

Tabela 4.15 – Valores obtidos para o amarelecimento, após 100 e 300 h, para as formulações em estudo.

<b>Horas</b>	<b>100</b>	<b>300</b>	<b>500</b>
<b>Formulações</b>			
<b>7091.OT.1</b>	0,41	0,35	0,52
<b>7091.OT.2</b>	0,33	0,33	0,48
<b>7091.OT.3</b>	0,46	0,38	0,56
<b>7091.OT.A1</b>	0,42	0,52	0,62
<b>7091.OT.A2</b>	0,47	0,56	0,70
<b>7091.OT.A3</b>	0,46	0,56	0,68
<b>7091.OT.B1</b>	0,58	0,52	0,65
<b>7091.OT.B2</b>	0,81	0,83	1,03
<b>7091.OT.C1</b>	0,57	0,64	0,69
<b>7091.OT.C2</b>	0,67	0,76	0,92

#### 4.4.1. Análise de tintas concorrentes

Ao fazer-se as análises das 4 tintas da concorrência, fez-se novamente a aplicação de forma a obter uma EFS de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ , para que os resultados fossem comparáveis. Os resultados obtidos (tabela 4.16) mostram que todos os quatro concorrentes se comportam de pior forma em termos de aderência a seco que as formulações preparadas quer com inibidor sólido quer com líquido, sendo que em húmido elas apresentam um comportamento igual às formulações com o inibidor líquido, havendo destacamento total do filme em todos os casos. Em relação ao brilho, apenas se verifica que o concorrente 2 tem um baixo brilho, enquanto que todos os outros apresentam alto brilho.

Tabela 4.16 – EFS, viscosidade (KU), brilho a 60°, aderência em seco e húmido para os concorrentes estudados.

<b>Tintas</b>	<b>EFS (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Viscosidade (KU)</b>	<b>Brilho a 60°</b>	<b>Aderência em seco</b>	<b>Aderência em húmido</b>
<b>Concorrente 1</b>	54,7 $\pm$ 0,2	93,4	83,6 $\pm$ 0,2	1	5
<b>Concorrente 2</b>	57,6 $\pm$ 2,0	108,4	16,2 $\pm$ 0,2	2	5
<b>Concorrente 3</b>	65,4 $\pm$ 2,0	88,3	85,7 $\pm$ 0,3	1	5
<b>Concorrente 4</b>	54,1 $\pm$ 2,3	65,0	87,0 $\pm$ 0,2	5	5

Em relação ao teste de nevoeiro salino (tabela 4.17), verifica-se que o concorrente que apresenta melhor comportamento é o concorrente 3, pois até às 97 h não apresenta qualquer grau de corrosão (ao contrário de todos os outros concorrentes) e apresenta poucos empolamentos de pequeno tamanho. De salientar que nenhum dos concorrentes durante as 122 h de teste apresenta delaminação nem corrosão no risco.

Tabela 4.17 – Resultados do teste de nevoeiro salino dos produtos da concorrência ao fim de 24 e 97h.

Parâmetros do nevoeiro salino	Quantidade e tamanho dos defeitos		Grau de corrosão	
	24	97	24	97
<b>Horas</b>				
<b>Tintas</b>				
<b>Concorrente 1</b>	1(S1)	1(S5)	Ri1	Ri1
<b>Concorrente 2</b>	0(S0)	2(S1)	Ri0	Ri1
<b>Concorrente 3</b>	0(S0)	1(S2)	Ri0	Ri0
<b>Concorrente 4</b>	0(S0)	2(S2)	Ri0	Ri1

#### 4.4.2. Comparação das tintas formuladas com tintas concorrentes

Ao fazer a comparação da melhor formulação com inibidor sólido e da melhor com inibidor líquido preparadas com o concorrente com melhores resultados, consegue-se perceber de que forma as tintas formuladas neste trabalho se aproximam de tintas já existentes e comercializadas no mercado, com características anticorrosivas.

A partir dos resultados obtidos (tabela 4.18) conclui-se as formulações preparadas se encontram com resultados semelhantes e até um pouco melhores que o concorrente 3. É possível observar-se que em relação à formulação 7091.OT.3, o único aspeto menos positivo é o facto de a mesma não apresentar um bom brilho em comparação com a formulação 7091.OT.A2 e com o concorrente 3. No entanto, em todos os outros parâmetros, a formulação constituída pelo inibidor sólido é a vencedora. Analisando a formulação 7091.OT.A2, verifica-se que apresenta características muito semelhantes ao concorrente 3 e exhibe uma melhor aderência em seco que o concorrente.

Tabela 4.18 – Comparação dos resultados obtidos para a formulação 7091.OT.3 com a 7091.OT.A2 e com a concorrente 3.

<b>Tintas</b>	<b>Brilho a 60°</b>	<b>Aderência em seco</b>	<b>Aderência em húmido</b>	<b>Nevoeiro salino após 97 h</b>
<b>7091.OT.3</b>	33,9±0,3	0	0	1(S1) Ri0
<b>7091.OT.A2</b>	83,3±0,4	0	5	1(S2) Ri0
<b>Concorrente 3</b>	85,7±0,3	1	5	1(S2) Ri0

## **5. Conclusões e propostas para trabalho futuro**

Neste trabalho foram estudados os parâmetros que influenciam a performance anticorrosiva em revestimentos de base aquosa. Foi feita a avaliação das matérias primas que constituem as tintas de forma a perceber quais as melhores resinas, os melhores dispersantes e os melhores inibidores de corrosão relativamente à sua performance anticorrosiva e também às características mecânicas e físicas. Para além disso, foi estudada a influência da razão PVC/CPVC.

O estudo foi iniciado com a verificação da fiabilidade da câmara de nevoeiro salino caracterizando a influência do tipo de aço usado, do tempo de cura e do funcionamento na avaliação do aparecimento de corrosão. Verificou-se que ao estudar diferentes tipos de aço o que tem melhor comportamento anticorrosivo é o aço 1, que corresponde ao aço granalhado, justificando o seu amplo uso na indústria metalomecânica. Em relação ao tempo de cura, conclui-se que não existe uma diferença significativa entre 7 e 15 dias de cura. O funcionamento da câmara de nevoeiro salino também foi analisado, tendo-se obtido um valor de  $87,33 \pm 0,90 \text{ g/m}^2$  para o primeiro ensaio e  $87,43 \pm 0,93 \text{ g/m}^2$ , estando dentro do valor aceitável de funcionamento ( $70,00 \pm 20,00 \text{ g/m}^2$ ) e não havendo diferenças significativas com o espaçamento de 7 dias de análise. Sendo assim, foi criado um procedimento interno de forma a fazer estas verificações trimestralmente.

Ao estudar a influência das resinas, conclui-se que (apesar de não haver uma correlação totalmente linear), para valores mais altos de corrosão instantânea, a absorção de água dessa mesma resina também é maior. Em relação à aderência a seco, todas as resinas apresentam boa aderência com exceção da R4, R8 e R14, enquanto que, em húmido, as únicas que apresentam boa aderência são a R16 e R18, com melhores resultados obtidos na zona lixada. Tendo em conta o nevoeiro salino, de forma geral, verifica-se que as resinas alquídicas e a epoxídica têm melhor performance anticorrosiva que as acrílicas e a de poliuretano, sendo as melhores acrílicas a R16 e R11.

Considerando os 9 dispersantes analisados, é possível concluir que os dispersantes com menor viscosidade são o dispersante D8, D6 e D7, logo serão estes os dispersantes mais eficientes, visto que quanto menor a viscosidade, maior a eficiência. Os dispersantes com maior força corante são o D6, D8 e D1. Verifica-se ainda que o dispersante D9

apresenta *rub out* e o D5 apresenta alguma pegajosidade. Em relação ao nevoeiro salino, os dispersantes com melhor comportamento são o D3, D9 e D8.

Em relação aos inibidores de corrosão, conclui-se que a aderência tanto em seco, como em húmido é satisfatória, não havendo na maior parte das amostras destacamento da película. As formulações que apresentam melhor brilho são as que têm inibidores líquidos o que seria de esperar, visto que os inibidores sólidos imprimem alguma opacidade à formulação. Em relação à estabilidade, todos apresentam alterações de viscosidade em 7 dias, no entanto os que apresentam melhor estabilidade são o inibidor I2, I3 e I4, sendo estes que também têm melhor comportamento anticorrosivo.

Ao analisar a razão PVC/CPVC, verifica-se que quanto menor o valor da razão, menor será a probabilidade da ocorrência de corrosão e maior será o brilho.

Ao fazer a comparação de formulações que foram preparadas reunindo as melhores características referidas anteriormente, conclui-se que a espessura tem uma influência grande na performance anticorrosiva, sendo que quanto maior a espessura maior performance anticorrosiva. Foi preparada uma formulação com um dos melhores inibidores sólidos, formulação 7091.OT.3, no entanto o seu brilho é baixo. Preparou-se então a formulação 7091.OT.A2 com um inibidor líquido, tendo obtido um bom brilho, no entanto em relação à aderência e ao teste de nevoeiro salino verificam-se piores resultados. Ao fazer a comparação destas duas formulações (7091.OT.3 e 7091.OT.A2) com tintas concorrentes com propriedades anticorrosivas, verificou-se que as desenvolvidas neste trabalho apresentam um comportamento muito semelhante, sendo até melhores em alguns aspetos como na aderência.

De forma geral, conclui-se que foi possível criar uma formulação, com performance anticorrosiva satisfatória, tendo em conta os resultados obtidos e a análise feita a alguns produtos concorrentes.

Não obstante, seria importante poder também avaliar de forma cuidada alguns pontos que não conseguiram ser analisados de forma tão eficaz neste trabalho, como qual a influência dos solventes, coalescentes e cargas no aparecimento de corrosão. Para além disso, seria também interessante verificar de que forma os corantes poderiam beneficiar ou prejudicar as propriedades da formulação final.

## **Bibliografia**

- [1] “História | Tintas Barbot.” [Online]. Available: <https://barbot.pt/empresa/historia/>. [Accessed: 28-Jun-2019].
- [2] “CUSTOS DA CORROSÃO | Divisão Técnica de Corrosão e Proteção de Materiais.” [Online]. Available: [http://www.spmateriais.pt/corrosaoe protecao/?page\\_id=227](http://www.spmateriais.pt/corrosaoe protecao/?page_id=227). [Accessed: 06-Mar-2019].
- [3] “Economic impact.” [Online]. Available: <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx?fbclid=IwAR1LR1m0D8KE5d-6E7uuG4auDU5gQKQnGjapzsvstrv3GOyaYfn1cqfkwiw>. [Accessed: 29-Jun-2019].
- [4] J. L. Nogueira, *Noções Básicas de Tintas e Vernizes - Volume 1*. 2008.
- [5] P. Alua, “Optimização da opacidade de tintas aquosas,” p. 30, 2012.
- [6] A. C. G. CARRANQUINHA, “Implementação de Novos Métodos para Quantificação dos Constituintes de Tintas Aquosas: Determinação dos Teores de Cargas e Pigmentos , de Ligante e de Dióxido de Titânio,” p. 131, 2011.
- [7] P. Nanetti, *Coatings from A to Z*, 2nd revise. 2016.
- [8] A. P. BATTISTI, “Avaliação Do Efeito Fotocatalítico Do Tio<sub>2</sub> Em Tinta Acrílica Na Degradação De Tolueno,” p. 106, 2016.
- [9] U. Federal, D. O. Rio, and G. Do, “Silmar balsamo barrios síntese de resinas alquídicas via catálise enzimática,” 2008.
- [10] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, and C. E. Weinell, “Anticorrosive coatings: A review,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 135–176, 2009.
- [11] “Poliuretano.” [Online]. Available: <https://www.formschaum.de/en/pur-lexikon/?fbclid=IwAR1dwUBIUHI2Z1qyZrfH9tSjYceYqmyssbVe8e5eb5fx8ae3qCIW2rH3ewo>. [Accessed: 29-Jun-2019].
- [12] P. Coelho, “Resina Epóxi – História, Processo de Produção, Propriedades e Usos.”
- [13] BASF SE, “Practical Guide to Dispersing Agents,” *Dispersions Pigment. Div.*, 2018.
- [14] “Inibidor de corrosão | Mecânica Industrial.” [Online]. Available: <https://www.mecanicaindustrial.com.br/559-inibidor-de-corrosao/?fbclid=IwAR0QG1OHLrfJmJV-RcEPZtg8jzLalHjg4igv-Rcuk3QDEmX1GNBvoVpWBqk>. [Accessed: 29-Jun-2019].
- [15] “Water-based coating vs. solvent-based coating | US Coatings.” [Online]. Available: <https://www.uscoatings.com/blog/water-based-coating-vs-solvent-based-coating/>. [Accessed: 06-Mar-2019].
- [16] “Tintas à Base de Solventes - Barbosa & Amorim, Lda.” [Online]. Available: <http://barbosa-e-amorim.com/tintas-base-solventes/>. [Accessed: 06-Mar-2019].

- [17] A. A. da C. Bastos, “Comportamento anticorrosivo de tintas de base aquosa aplicadas em substratos ferrosos: Estudo por espectroscopia de impedância electroquímica,” p. 139, 1999.
- [18] “Corrosão - Futureng.” [Online]. Available: <http://www.futureng.pt/corrosao>. [Accessed: 06-Mar-2019].
- [19] U. Poth and A. I. Textbook, “Custos da Corrosão?” .
- [20] “Pigment Volume Concentration - an overview | ScienceDirect Topics.” [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/pigment-volume-concentration>. [Accessed: 07-Mar-2019].
- [21] “MIO Coatings-What Are They? 5.2.1 MIO Coatings-What Are They? 5.2.1 5.2.1 MIO Coatings-What Are They? What is MIO? What colour is MIO? How Does MIO Work? How Does A Lamellar-Pigment Based Coating Form A Barrier?”
- [22] “Tintas de Qualidade - Abrafati.” [Online]. Available: <http://www.tintasimobiliarias.com.br/secao-tecnica/tintas-e-pintura>. [Accessed: 09-May-2019].
- [23] D. MARCUSE, “Loss Measurements,” *Princ. Opt. Fiber Meas.*, pp. 197–254, 2012.
- [24] “QUV Accelerated Weathering Tester | Q-Lab.” [Online]. Available: <https://www.q-lab.com/products/quv-weathering-tester/quv>. [Accessed: 10-Jul-2019].

## Anexos

### **Anexo A – Procedimentos implementados**

Na empresa foi implementado um procedimento, tendo por objetivo avaliar o ambiente de corrosividade da câmara de nevoeiro salino da empresa, com uma periodicidade trimestral.

**PROCEDIMENTO  
CONFIDENCIAL**

## Anexo B - Resultados obtidos

### a) Estudo da influência das resinas

Na tabela A.1 encontram-se descritos os resultados obtidos para a corrosão instantânea, a aderência a seco e em húmido para as diferentes resinas estudadas. Para a corrosão instantânea encontra-se representada a análise visual e a análise através da avaliação da cor no espectrofotómetro.

Tabela A.1 - Resultados obtidos para a corrosão instantânea e aderência em seco e húmido nas diferentes resinas.

Resinas	Teste visual	Avaliação da cor - $\Delta E^*$		Aderência a seco		Aderência em húmido	
		Zona lixada	Zona não lixada	Zona não lixada	Zona lixada	Zona não lixada	Zona lixada
Resina 1	-	5,06	2,37	0	0	5	4
Resina 2	-	4,55	2,30	0	0	5	2
Resina 3	-	4,22	2,13	0	0	5	5
Resina 4	-	4,30	2,19	4	4	5	5
Resina 5	-	4,65	2,06	0	0	4	0
Resina 6	+	4,71	2,34	0	0	1	0
Resina 7	+	3,63	2,35	0	0	4	4
Resina 8	+	4,37	2,17	3	3	5	5
Resina 9	+	7,29	7,80	0	0	4	1
Resina 10	+	11,14	15,88	0	0	5	5
Resina 11	+	5,24	2,43	0	0	2	2
Resina 12	+	16,31	19,20	0	0	3	0
Resina 13	+	19,54	22,09	0	0	3	1
Resina 14	-	5,26	2,53	5	5	3	2
Resina 15	-	4,70	2,42	0	0	5	2
Resina 16	+	9,91	6,07	0	0	0	0
Resina 17	+	20,73	17,18	0	0	5	1
Resina 18	-	4,87	2,82	0	0	0	0

Na tabela A.2 encontram-se representados todos os resultados para todas as horas analisadas, para as diferentes resinas estudadas depois de colocadas no nevoeiro salino. Para o nevoeiro salino, foi avaliada a quantidade e tamanho de defeitos, o grau de corrosão, o grau de fissuração e a corrosão e delaminação no risco.

Tabela A.2 – Resultados obtidos para as diferentes resinas no teste do nevoeiro salino

Resinas	Empolamentos			Grau de corrosão			Grau de fissuração			Avaliação da corrosão e delaminação no risco (mm)		
	4h	28h	58h	4h	28h	58h	4h	28h	58h	4h	28h	58h
<b>Resina 1</b>	1(S0)	1(S1)	4(S2)	Ri1	Ri1	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 2</b>	0(S0)	1(S1)	4(S2)	Ri1	Ri1	Ri2	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 3</b>	0(S0)	0(S0)	0(S0)	Ri0	Ri0	Ri1	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 4</b>	5(S2)	5(S3)	5(S3)	Ri5	Ri5	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 5</b>	3(S2)	4(S3)	5(S3)	Ri4	Ri4	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 6</b>	1(S1)	3(S3)	3(S3)	Ri1	Ri4	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 7</b>	1(S0)	5(S3)	5(S3)	Ri3	Ri5	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 8</b>	5(S4)	5(S4)	5(S4)	Ri4	Ri5	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 9</b>	3(S3)	5(S2)	5(S2)	Ri1	Ri3	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 10</b>	3(S3)	5(S2)	5(S3)	Ri2	Ri4	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 11</b>	1(S0)	3(S3)	4(S3)	Ri2	Ri3	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 12</b>	3(S2)	5(S3)	5(S3)	Ri2	Ri5	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 13</b>	1(S2)	4(S3)	5(S3)	Ri1	Ri3	Ri4	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 14</b>	0(S0)	3(S4)	5(S4)	Ri0	Ri3	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 15</b>	0(S0)	1(S1)	4(S1)	Ri0	Ri1	Ri2	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 16</b>	1(S1)	3(S4)	4(S4)	Ri1	Ri3	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 17</b>	5(S3)	5(S3)	5(S3)	Ri1	Ri5	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>Resina 18</b>	0(S0)	2(S2)	3(S3)	Ri1	Ri2	Ri3	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0

## b) Estudo da influência dos dispersantes

Para estudo dos diferentes dispersantes, foi feita a análise da viscosidade de cada formulação com os diferentes dispersantes, o brilho, a cor e a força corante. Na tabela A.3 estão representados os resultados obtidos para a viscosidade da pasta de moagem, para a força corante e o estudo da diferença da cor ( $\Delta E^*$ ) e a brancura ( $\Delta L^*$ ). Na tabela A.4 são apresentados os valores das medições do brilho e na tabela A.5 estão expressos os resultados obtidos no teste do nevoeiro salino para os diferentes dispersantes.

Tabela A.3 – Valores de viscosidade da pasta de moagem (KU),  $\Delta E^*$ ,  $\Delta L^*$  e força corante para cada um dos dispersantes

Dispersantes	Viscosidade da pasta de moagem (KU)	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	Força Corante
<b>D1</b>	85,9	1,66	-0,97	110,91
<b>D2</b>	106,3	5,10	2,33	78,64
<b>D3</b>	84,4	1,74	-0,86	109,91
<b>D4</b>	110,6	1,75	0,12	99,26
<b>D5</b>	86,4	2,08	0,78	94,96
<b>D6</b>	79,7	1,74	-1,27	114,29
<b>D7</b>	81,5	1,49	-0,42	106,26
<b>D8</b>	79,0	1,63	-0,90	110,04
<b>D9</b>	113	1,78	0,47	98,16

Tabela A.4 – Valores medidos para o brilho, para os ângulos de 20°, 60° e 85°, para cada um dos dispersantes.

<b>Dispersantes</b>	<b>Ângulos</b>	<b>1ª Medição</b>	<b>2ª Medição</b>	<b>3ª Medição</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>D1</b>	20	1,2	1,2	1,2	1,2	0,0
	60	6,8	6,9	6,6	6,8	0,2
	85	12,0	11,8	11,7	11,8	0,2
<b>D2</b>	20	0,8	0,8	0,8	0,8	0,0
	60	1,8	1,8	1,8	1,8	0,0
	85	8,7	8,5	9,0	8,7	0,3
<b>D3</b>	20	0,8	0,8	0,8	0,8	0,0
	60	3,5	3,8	3,5	3,6	0,2
	85	7,4	9,9	8,2	8,5	1,3
<b>D4</b>	20	0,8	0,8	0,8	0,8	0,0
	60	2,6	2,6	2,5	2,6	0,1
	85	6,6	5,9	5,2	5,9	0,7
<b>D5</b>	20	6,2	5,7	6,1	6,0	0,3
	60	33,9	31,8	33,4	33,0	1,1
	85	47,6	44,8	45,2	45,9	1,5
<b>D6</b>	20	1,0	1,0	1,0	1,0	0,0
	60	4,8	5,0	4,8	4,9	0,1
	85	6,5	6,8	6,4	6,6	0,2
<b>D7</b>	20	1,4	1,4	1,4	1,4	0,0
	60	8,7	8,5	8,3	8,5	0,2
	85	15,0	14,7	14,3	14,7	0,4
<b>D8</b>	20	0,8	0,8	0,8	0,8	0,0
	60	4,1	3,9	4,1	4,0	0,1
	85	7,3	7,1	7,6	7,3	0,3
<b>D9</b>	20	3,1	3,1	3,1	3,1	0,0
	60	20,0	20,0	19,9	20,0	0,1
	85	33,2	33,9	32,5	33,2	0,7

Tabela A.5 – Resultados obtidos para o teste do nevoeiro salino, para os diferentes dispersantes analisados

Dispersantes	Empolamentos			Grau de corrosão			Fissuração			Avaliação da corrosão e delaminação no risco (mm)		
	4h	28h	58h	4h	28h	58h	4h	28h	58h	4h	28h	58h
<b>D1</b>	1(S1)	5(S2)	5(S4)	Ri1	Ri3	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>D2</b>	1(S1)	5(S1)	5(S1)	Ri3	Ri4	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>D3</b>	0(S0)	5(S1)	5(S1)	Ri0	Ri3	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>D4</b>	2(S1)	5(S3)	5(S3)	Ri4	Ri4	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>D5</b>	4(S2)	5(S2)	5(S2)	Ri3	Ri5	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>D6</b>	4(S1)	5(S1)	5(S3)	Ri4	Ri5	Ri5	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>D7</b>	1(S1)	4(S2)	4(S2)	Ri2	Ri4	Ri4	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>D8</b>	1(S1)	5(S1)	5(S2)	Ri1	Ri4	Ri4	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0
<b>D9</b>	0(S0)	4(S1)	5(S3)	Ri0	Ri2	Ri4	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0	0	0

### c) Estudo da influência dos inibidores de corrosão

Para o estudo dos inibidores de corrosão encontram-se representados na tabela A.6 todas as medições efetuadas para o brilho, para cada uma das amostras e na tabela A.7 os resultados obtidos no nevoeiro salino para todas as horas analisadas.

Tabela A.6 – Valores medidos para o brilho, para os ângulos de 20°, 60° e 85°, para cada um dos inibidores.

Inibidores	Ângulo	1ª Medição	2ª Medição	3ª Medição	Média	Desvio Padrão
<b>I1</b>	20	33,6	33,2	32,5	33,1	0,6
	60	72,3	71,9	71,5	71,9	0,4
	85	87,9	88,7	88,8	88,5	0,5
<b>I2</b>	20	14,3	13,0	11,8	13,0	1,3
	60	49,5	47,3	45,0	47,3	2,3
	85	71,0	68,1	64,9	68,0	3,1
<b>I3</b>	20	15,8	14,5	14,4	14,9	0,8
	60	53,7	50,6	50,6	51,6	1,8
	85	78,1	73,8	73,3	75,1	2,6
<b>I4</b>	20	28,6	27,1	26,8	27,5	1,0
	60	69,1	68,8	68,5	68,8	0,3
	85	92,1	91,4	90,7	91,4	0,7
<b>I5</b>	20	3,8	3,4	2,9	3,4	0,5
	60	27,2	24,5	21,4	24,4	2,9
	85	74,2	72,5	69,0	71,9	2,7
<b>I6</b>	20	23,6	25,4	20,6	23,2	2,4
	60	63,2	64,8	60,5	62,8	2,2
	85	89,1	89,4	86,6	88,4	1,5
<b>I7</b>	20	21,4	20,0	20,4	20,6	0,7
	60	59,6	57,1	57,8	58,2	1,3
	85	75,4	71,9	76,0	74,4	2,2
<b>I8</b>	20	53,5	69,2	61,8	39,8	7,9
	60	86,1	90,0	89,3	79,6	2,1
	85	97,3	99,0	94,3	82,3	2,4
<b>I9</b>	20	73,7	74,3	72,5	73,5	0,9
	60	92,1	89,7	91,6	91,1	1,3
	85	96,5	98,0	98,6	97,7	1,1
<b>I10</b>	20	76,1	76,5	76,7	76,4	0,3
	60	91,6	90,0	90,6	90,7	0,8
	85	98,7	99,0	99,0	97,0	0,2
<b>I11</b>	20	11,7	9,8	11,3	10,9	1,0
	60	35,9	32,7	36,7	35,1	2,1
	85	36,8	32,0	33,6	34,1	2,4
<b>I12</b>	20	5,7	5,6	6,0	5,8	0,2
	60	18,9	18,8	19,3	19,0	0,3
	85	9,8	7,9	7,3	8,3	1,3

Tabela A.7 – Resultados obtidos no nevoeiro salino (quantidade e tamanho defeitos e corrosão), para 5, 16, 29, 53 e 83 h para os diferentes inibidores.

Inibidores	Amostra	Empolamentos					Grau de corrosão				
		5h	16h	29h	53h	83h	5h	16h	29h	53h	83h
I1	1	0(S0)	1(S1)	2(S2)	4(S4)	5(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri3	Ri3
	2	0(S0)	1(S1)	2(S2)	4(S4)	5(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri3	Ri3
	3	0(S0)	1(S1)	2(S2)	3(S4)	5(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri3
	<b>Média</b>	<b>0(S0)</b>	<b>1(S1)</b>	<b>2(S2)</b>	<b>4(S4)</b>	<b>5(S4)</b>	<b>Ri0</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri3</b>	<b>Ri3</b>
I2	1	0(S0)	0(S0)	2(S2)	2(S2)	3(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri1	Ri1
	2	0(S0)	0(S0)	2(S2)	2(S2)	3(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri1	Ri1
	3	0(S0)	0(S0)	2(S2)	2(S2)	3(S4)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri1	Ri1
	<b>Média</b>	<b>0(S0)</b>	<b>0(S0)</b>	<b>2(S2)</b>	<b>2(S2)</b>	<b>3(S4)</b>	<b>Ri0</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri1</b>
I3	1	0(S0)	0(S0)	1(S2)	1(S3)	3(S3)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri2
	2	0(S0)	1(S1)	1(S2)	1(S3)	4(S3)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri3
	3	0(S0)	1(S1)	1(S2)	1(S3)	3(S3)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri2
	<b>Média</b>	<b>0(S0)</b>	<b>1(S1)</b>	<b>1(S2)</b>	<b>1(S3)</b>	<b>3(S3)</b>	<b>Ri0</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri2</b>	<b>Ri2</b>
I4	1	0(S0)	1(S1)	1(S2)	1(S4)	2(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri1	Ri1
	2	0(S0)	1(S1)	1(S2)	2(S4)	3(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri1	Ri1
	3	0(S0)	1(S1)	1(S2)	2(S4)	3(S4)	Ri0	Ri2	Ri2	Ri2	Ri2
	<b>Média</b>	<b>0(S0)</b>	<b>1(S1)</b>	<b>1(S2)</b>	<b>2(S4)</b>	<b>3(S4)</b>	<b>Ri0</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri2</b>
I5	1	0(S0)	0(S0)	2(S3)	3(S3)	5(S3)	Ri0	Ri1	Ri2	Ri2	Ri2
	2	0(S0)	1(S1)	2(S3)	3(S3)	5(S3)	Ri0	Ri1	Ri2	Ri2	Ri3
	3	0(S0)	1(S1)	2(S3)	3(S3)	5(S3)	Ri0	Ri1	Ri2	Ri2	Ri3
	<b>Média</b>	<b>0(S0)</b>	<b>1(S1)</b>	<b>2(S3)</b>	<b>3(S3)</b>	<b>5(S3)</b>	<b>Ri0</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri2</b>	<b>Ri2</b>	<b>Ri3</b>
I6	1	0(S0)	1(S1)	2(S2)	3(S3)	3(S3)	Ri0	Ri2	Ri2	Ri2	Ri2
	2	0(S0)	0(S0)	1(S2)	3(S3)	5(S3)	Ri0	Ri2	Ri2	Ri2	Ri3
	3	0(S0)	1(S1)	2(S2)	2(S3)	5(S3)	Ri0	Ri2	Ri2	Ri2	Ri3
	<b>Média</b>	<b>0(S0)</b>	<b>1(S1)</b>	<b>2(S2)</b>	<b>3(S3)</b>	<b>5(S3)</b>	<b>Ri0</b>	<b>Ri2</b>	<b>Ri2</b>	<b>Ri2</b>	<b>Ri3</b>
I7	1	1(S1)	5(S3)	5(S4)	5(S4)	5(S4)	Ri1	Ri4	Ri5	Ri5	Ri5
	2	1(S1)	5(S3)	5(S4)	5(S4)	5(S4)	Ri1	Ri4	Ri5	Ri5	Ri5
	3	1(S1)	5(S3)	5(S4)	5(S4)	5(S4)	Ri1	Ri4	Ri5	Ri5	Ri5
	<b>Média</b>	<b>1(S1)</b>	<b>5(S3)</b>	<b>5(S4)</b>	<b>5(S4)</b>	<b>5(S4)</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri4</b>	<b>Ri5</b>	<b>Ri5</b>	<b>Ri5</b>
I8	1	0(S0)	1(S1)	3(S3)	4(S4)	5(S4)	Ri0	Ri1	Ri2	Ri3	Ri4
	2	0(S0)	2(S1)	3(S3)	3(S4)	5(S4)	Ri0	Ri0	Ri1	Ri3	Ri4
	3	0(S0)	2(S1)	3(S3)	3(S4)	5(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri3	Ri4
	<b>Média</b>	<b>0(S0)</b>	<b>2(S1)</b>	<b>3(S3)</b>	<b>3(S4)</b>	<b>5(S4)</b>	<b>Ri0</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri3</b>	<b>Ri4</b>
I9	1	0(S0)	0(S0)	3(S3)	3(S5)	5(S5)	Ri0	Ri0	Ri1	Ri2	Ri2
	2	0(S0)	1(S1)	3(S3)	3(S5)	4(S5)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri2
	3	0(S0)	1(S1)	3(S4)	3(S5)	4(S5)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri2
	<b>Média</b>	<b>0(S0)</b>	<b>1(S1)</b>	<b>3(S3)</b>	<b>3(S5)</b>	<b>4(S5)</b>	<b>Ri0</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri2</b>	<b>Ri2</b>
I10	1	0(S0)	1(S2)	3(S3)	5(S5)	5(S5)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri3	Ri4
	2	0(S0)	1(S2)	3(S3)	5(S5)	5(S5)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri3	Ri4
	3	0(S0)	1(S2)	3(S3)	5(S5)	5(S5)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri3	Ri4
	<b>Média</b>	<b>0(S0)</b>	<b>1(S1)</b>	<b>3(S3)</b>	<b>5(S5)</b>	<b>5(S5)</b>	<b>Ri0</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri3</b>	<b>Ri4</b>

<b>I11</b>	1	0(S0)	1(S1)	3(S3)	4(S5)	4(S5)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri3	Ri4
	2	0(S0)	1(S1)	3(S3)	5(S5)	5(S5)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri4
	3	0(S0)	1(S1)	3(S3)	4(S5)	4(S5)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri3	Ri4
	<b>Média</b>	<b>0(S0)</b>	<b>1(S1)</b>	<b>3(S3)</b>	<b>4(S5)</b>	<b>4(S5)</b>	<b>Ri0</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri3</b>	<b>Ri4</b>
<b>I12</b>	1	1(S1)	5(S2)	5(S4)	5(S4)	5(S4)	Ri1	Ri4	Ri5	Ri5	Ri5
	2	1(S1)	5(S2)	5(S4)	5(S4)	5(S4)	Ri1	Ri4	Ri5	Ri5	Ri5
	3	1(S1)	5(S2)	5(S4)	5(S4)	5(S4)	Ri1	Ri4	Ri5	Ri5	Ri5
	<b>Média</b>	<b>1(S1)</b>	<b>5(S2)</b>	<b>5(S4)</b>	<b>5(S4)</b>	<b>5(S4)</b>	<b>Ri1</b>	<b>Ri4</b>	<b>Ri5</b>	<b>Ri5</b>	<b>Ri5</b>

### d) Estudo da razão PVC/CPVC

Na tabela A.8 estão representados os resultados do brilho para as diferentes razões de PVC/CPVC. Abaixo são representados também os gráficos obtidos para as diferentes viscosidades obtidas para diferentes taxas de corte, para formulações preparadas de carbonato de cálcio (figura A.1) e talco (figura A.2).

Tabela A.8 – Resultados do brilho obtidos para diferentes razões de PVC/CPVC para as formulações de talco e carbonato de cálcio, para os diferentes ângulos.

PVC/CPVC		Ângulos	1 <sup>a</sup> Med.	2 <sup>a</sup> Med.	3 <sup>a</sup> Med.	Média	Desvio Padrão
Talco	Carbocal						
<b>0,2</b>		20	52,9	46,9	53,5	51,1	3,0
		60	81,6	83,0	81,9	82,2	0,6
		85	94,3	95,4	92,5	94,1	1,2
<b>0,4</b>		20	5,3	5,0	4,9	5,1	0,2
		60	28,1	25,5	26,0	26,9	0,9
		85	45,7	43,0	42,2	43,7	1,5
<b>0,6</b>		20	1,5	1,5	1,5	1,5	0,0
		60	5,7	5,4	5,3	5,5	0,2
		85	7,4	6,9	6,3	6,9	0,5
<b>0,8</b>		20	1,2	1,2	1,2	1,2	0,0
		60	2,8	2,6	2,6	2,7	0,1
		85	3,1	2,9	2,8	2,9	0,1
<b>1</b>		20	1,3	1,3	1,3	1,3	0,0
		60	2,4	2,4	2,4	2,4	0,0
		85	2,5	2,5	2,5	2,5	0,0
	<b>0,4</b>	20	4,9	4,8	4,4	4,7	0,2
		60	26,1	25,8	24,3	25,6	1,0
		85	43,8	40,2	37,4	40,4	2,6
	<b>0,6</b>	20	1,6	1,5	1,5	1,5	0,0
		60	6,3	5,9	5,7	6,0	0,3
		85	8,6	7,9	7,4	8,0	0,5
	<b>0,8</b>	20	1,3	1,3	1,3	1,3	0,0
		60	2,9	2,9	2,9	2,9	0,0
		85	3,0	3,0	3,0	3,0	0,0
	<b>1</b>	20	1,2	1,2	1,2	1,2	0,0
		60	2,0	2,0	2,0	2,0	0,0
		85	1,5	1,5	1,1	1,4	0,2

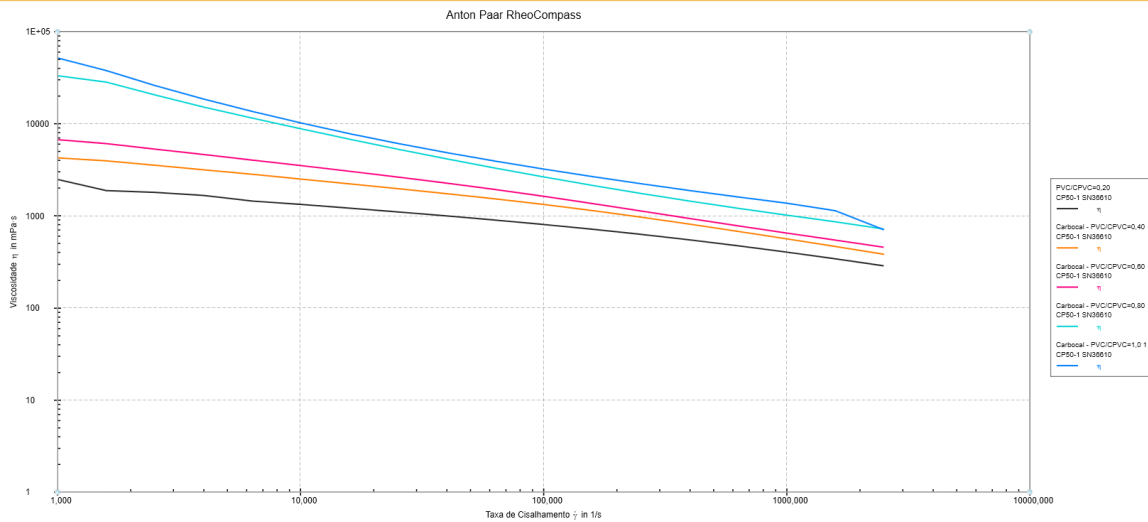


Figura A.1 – Gráfico da viscosidade obtida para diferentes taxas de corte para formulações preparadas para o carbonato de cálcio.

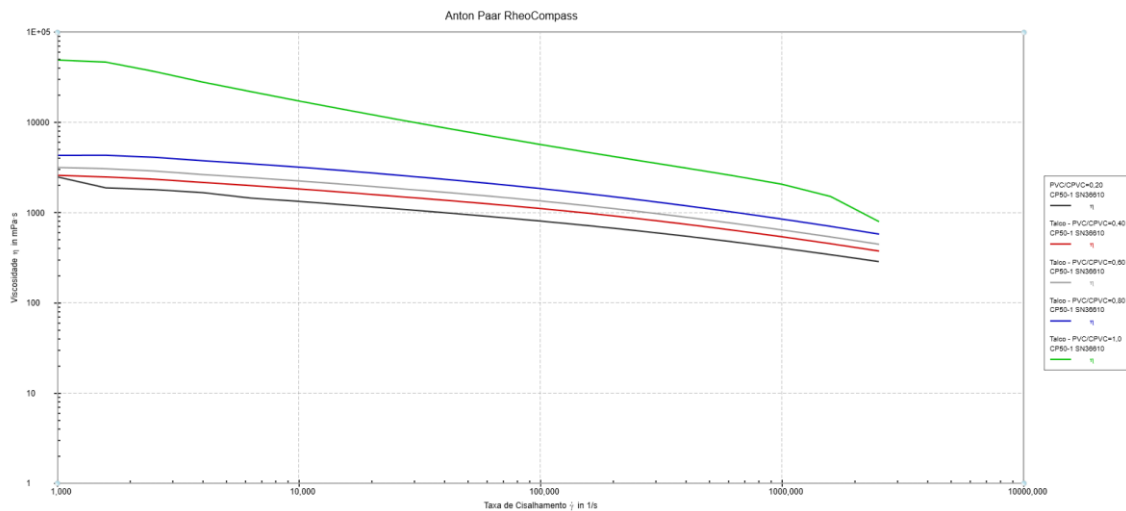


Figura A.2 – Gráfico da viscosidade obtida para diferentes taxas de corte para formulações preparadas para o talco.

Na tabela A.9 estão representados todos os valores obtidos para o nevoeiro salino para as diferentes horas analisadas e para as diferentes razões de PVC/CPVC. Não estão representados os resultados para o grau de fissuração e laminação e corrosão no risco porque não houve quaisquer alterações.

Tabela A.9 – Resultados obtidos para as diferentes amostras, com diferentes razões de PVC/CPVC, analisadas após 5, 29, 53, 75 e 101h.

PVC/CPVC		Amostra	Empolamentos					Grau de corrosão				
Talco	Carbocal		5h	29h	53h	75h	101h	5h	29h	53h	75h	101h
0,2		1	0(S0)	0(S0)	2(S2)	2(S3)	4(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri2
		2	0(S0)	0(S0)	2(S2)	2(S3)	4(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri2
		3	0(S0)	0(S0)	2(S2)	2(S3)	4(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri2
0,4		1	0(S0)	1(S1)	4(S1)	5(S3)	5(S4)	Ri0	Ri1	Ri2	Ri3	Ri4
		2	0(S0)	1(S1)	4(S1)	5(S3)	5(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri4
		3	0(S0)	1(S1)	4(S1)	5(S3)	5(S4)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri4
0,6		1	0(S0)	5(S1)	5(S3)	5(S3)	5(S4)	Ri0	Ri3	Ri3	Ri4	Ri5
		2	0(S0)	5(S1)	5(S3)	5(S3)	5(S4)	Ri0	Ri3	Ri3	Ri3	Ri5
		3	0(S0)	5(S1)	5(S3)	5(S3)	5(S4)	Ri0	Ri3	Ri3	Ri3	Ri5
0,8		1	1(S1)	5(S2)	5(S2)	5(S3)	5(S4)	Ri0	Ri4	Ri4	Ri4	Ri5
		2	1(S1)	5(S2)	5(S2)	5(S3)	5(S4)	Ri0	Ri4	Ri4	Ri4	Ri5
		3	1(S1)	5(S1)	5(S2)	5(S3)	5(S4)	Ri0	Ri4	Ri4	Ri4	Ri5
1		1	1(S1)	5(S1)	5(S1)	5(S1)	5(S4)	Ri4	Ri5	Ri5	Ri5	Ri5
		2	1(S1)	5(S1)	5(S1)	5(S1)	5(S4)	Ri4	Ri5	Ri5	Ri5	Ri5
		3	1(S1)	5(S1)	5(S1)	5(S1)	5(S4)	Ri4	Ri5	Ri5	Ri5	Ri5
	0,4	1	0(S0)	1(S1)	4(S2)	4(S4)	5(S3)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri3
		2	0(S0)	1(S1)	3(S2)	4(S4)	5(S3)	Ri0	Ri2	Ri2	Ri3	Ri3
		3	0(S0)	1(S1)	3(S2)	4(S4)	5(S3)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri2	Ri3
	0,6	1	0(S0)	1(S1)	3(S2)	4(S3)	5(S3)	Ri1	Ri2	Ri2	Ri3	Ri3
		2	0(S0)	1(S1)	3(S2)	4(S3)	5(S3)	Ri1	Ri1	Ri2	Ri3	Ri3
		3	0(S0)	1(S1)	3(S2)	4(S3)	5(S3)	Ri1	Ri1	Ri2	Ri3	Ri3
	0,8	1	1(S1)	1(S1)	1(S1)	2(S2)	3(S3)	Ri1	Ri1	Ri1	Ri2	Ri2
		2	1(S1)	1(S1)	1(S1)	2(S2)	3(S3)	Ri1	Ri2	Ri2	Ri2	Ri2
		3	1(S1)	1(S1)	1(S1)	2(S2)	3(S3)	Ri2	Ri1	Ri1	Ri2	Ri2
	1	1	1(S1)	1(S1)	3(S1)	4(S2)	4(S3)	Ri4	Ri4	Ri4	Ri4	Ri5
		2	1(S1)	1(S1)	3(S1)	4(S2)	4(S3)	Ri4	Ri4	Ri4	Ri4	Ri5
		3	1(S1)	1(S1)	3(S1)	4(S2)	4(S3)	Ri4	Ri4	Ri4	Ri4	Ri5

### e) Otimização das formulações

Na tabela A.10 são apresentadas as medições de EFS para as diferentes formulações, quando as aplicações foram realizadas com o aplicador de 200 µm. Na tabela A.11 estão representados os valores de brilho para as diferentes formulações analisadas para os diferentes ângulos. Na tabela A.12 são apresentados todos os resultados obtidos para o teste de nevoeiro salino para todas as formulações analisadas. Não estão representados os resultados para o grau de fissuração e laminação e corrosão no risco porque não houve quaisquer alterações.

Tabela A.10 – Valores obtidos para as medições nas aplicações das formulações no aço, com respetiva média e desvio padrão.

Formulações	Amostra	Medições efetuadas					Média Medições	Média Amostras	Des. Padrão
<b>7091.OT.1</b>	1	59	72	56	56	58	60,2	62,1	1,8
	2	67	70	62	62	62	64,6		
	3	63	65	61	58	61	61,6		
<b>7091.OT.2</b>	1	71	70	63	63	62	65,8	65,3	0,4
	2	61	73	65	66	61	65,2		
	3	67	70	61	62	64	64,8		
<b>7091.OT.3</b>	1	76	68	63	67	65	67,8	66,5	1,9
	2	69	78	65	62	65	67,8		
	3	62	78	62	57	60	63,8		
<b>7091.OT.A1</b>	1	66	65	63	59	63	63,2	64,8	2,6
	2	69	66	70	69	68	68,4		
	3	65	67	59	62	61	62,8		
<b>7091.OT.A2</b>	1	64	60	62	62	59	61,4	61,5	0,2
	2	63	66	60	59	59	61,4		
	3	62	66	63	57	61	61,8		
<b>7091.OT.A3</b>	1	68	67	62	63	64	64,8	63,1	1,3
	2	65	65	59	62	58	61,8		
	3	63	64	62	60	64	62,6		
<b>7091.OT.B1</b>	1	61	72	65	76	60	66,8	62,5	3,0
	2	71	57	56	69	48	60,2		
	3	64	66	51	52	70	60,6		
<b>7091.OT.B2</b>	1	77	65	51	75	55	64,6	64,5	7,1
	2	58	68	48	49	56	55,8		
	3	72	78	61	79	76	73,2		
<b>7091.OT.C1</b>	1	43	47	49	45	48	46,4	47,3	2,7
	2	47	52	55	53	48	51,0		
	3	43	46	48	41	45	44,6		
<b>7091.OT.C2</b>	1	60	60	61	61	58	60,0	59,9	5,2
	2	55	61	49	46	56	53,4		
	3	78	76	63	42	72	66,2		

Tabela A.11 – Medições do brilho feitas para as diferentes formulações analisadas.

<b>Formulações</b>	<b>Ângulo</b>	<b>1ª Medição</b>	<b>2ª Medição</b>	<b>3ª Medição</b>	<b>Média</b>	<b>Des. Padrão</b>
<b>7091.OT.1</b>	20	54,1	59,0	61,8	58,3	3,2
	60	84,1	84,2	84,5	84,3	0,2
	85	96,0	95,9	95,7	95,7	0,2
<b>7091.OT.2</b>	20	6,0	6,2	6,2	6,1	0,1
	60	30,1	30,1	30,5	30,2	0,2
	85	42,5	42,1	42,7	42,4	0,2
<b>7091.OT.3</b>	20	7,4	7,4	7,3	7,3	0,0
	60	34,3	33,8	33,6	33,9	0,3
	85	49,4	48,9	49,1	49,1	0,2
<b>7091.OT.A1</b>	20	56,2	62,7	50,7	56,5	4,9
	60	83,2	83,8	82,8	83,3	0,4
	85	95,9	95,9	95,5	95,8	0,2
<b>7091.OT.A2</b>	20	55,4	53,2	53,6	54,1	1,0
	60	80,1	81	80,4	80,5	0,4
	85	94,6	93,8	94,6	94,3	0,4
<b>7091.OT.A3</b>	20	46,2	43,9	44,8	45,0	1,0
	60	76,6	76,5	76,6	76,6	0,1
	85	92	92	91,1	91,7	0,4
<b>7091.OT.B1</b>	20	19,2	11,2	9	13,1	4,4
	60	69,4	37,4	30,4	45,7	17,0
	85	79,1	41,1	35	51,7	19,5
<b>7091.OT.B2</b>	20	24,1	9,7	7,7	13,8	7,3
	60	63,8	34,3	19,8	39,3	18,3
	85	70,5	32,9	31,9	45,1	18,0
<b>7091.OT.C1</b>	20	14,3	15,6	17,3	15,7	1,3
	60	47	46,6	56,5	50,0	4,6
	85	56	52,7	62,8	57,2	4,2
<b>7091.OT.C1</b>	20	8,1	6	5,8	6,7	1,1
	60	32,1	26,4	22,6	27,0	3,9
	85	36,7	34	28,5	33,1	3,4

Tabela A.12 – Resultados do teste de nevoeiro salino para as diferentes formulações analisadas, ao fim de 24, 48, 97 e 122h.

Formulações	Amostras	Empolamentos				Grau de corrosão			
		24h	48h	97h	122h	24h	48h	97h	122h
<b>7091.OT.1</b>	1	1(S1)	1(S1)	1(S1)	1(S1)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	2	1(S1)	1(S1)	1(S1)	1(S1)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	3	1(S1)	1(S1)	1(S1)	1(S1)	Ri0	Ri0	Ri1	Ri1
<b>7091.OT.2</b>	1	1(S1)	1(S1)	1(S1)	1(S1)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	2	1(S1)	1(S1)	1(S1)	1(S1)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	3	1(S1)	1(S1)	1(S1)	1(S1)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
<b>7091.OT.3</b>	1	0(S0)	0(S0)	1(S1)	1(S1)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	2	0(S0)	0(S0)	1(S1)	1(S1)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	3	0(S0)	0(S0)	1(S1)	1(S1)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
<b>7091.OT.A1</b>	1	0(S0)	1(S1)	1(S1)	1(S2)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri1
	2	0(S0)	1(S1)	1(S1)	1(S2)	Ri1	Ri1	Ri1	Ri2
	3	0(S0)	1(S1)	1(S1)	1(S2)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri1
<b>7091.OT.A2</b>	1	0(S0)	1(S1)	1(S2)	1(S2)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	2	0(S0)	1(S1)	1(S2)	1(S2)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	3	0(S0)	1(S1)	1(S2)	1(S2)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri1
<b>7091.OT.A3</b>	1	0(S0)	1(S1)	1(S2)	1(S2)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	2	0(S0)	1(S1)	1(S2)	1(S2)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri1
	3	0(S0)	1(S1)	1(S2)	1(S3)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri1
<b>7091.OT.B1</b>	1	0(S0)	2(S1)	3(S2)	3(S1)	Ri2	Ri3	Ri3	Ri3
	2	0(S0)	2(S1)	3(S2)	3(S2)	Ri2	Ri3	Ri3	Ri4
	3	0(S0)	2(S1)	3(S2)	3(S2)	Ri2	Ri3	Ri3	Ri3
<b>7091.OT.B2</b>	1	0(S0)	2(S1)	3(S2)	3(S2)	Ri2	Ri3	Ri3	Ri4
	2	0(S0)	2(S1)	3(S2)	3(S2)	Ri2	Ri3	Ri3	Ri4
	3	0(S0)	2(S1)	3(S2)	4(S2)	Ri3	Ri4	Ri4	Ri5
<b>7091.OT.C1</b>	1	4(S1)	4(S1)	5(S2)	5(S4)	R4	Ri5	Ri5	Ri5
	2	4(S1)	4(S1)	5(S2)	5(S4)	Ri4	Ri5	Ri5	Ri5
	3	4(S1)	4(S1)	5(S2)	5(S4)	Ri4	Ri5	Ri5	Ri5
<b>7091.OT.C2</b>	1	4(S1)	4(S1)	5(S1)	5(S2)	Ri3	Ri4	Ri4	Ri4
	2	4(S1)	4(S1)	5(S1)	5(S2)	Ri3	Ri4	Ri5	Ri5
	3	4(S1)	4(S1)	5(S1)	5(S2)	Ri3	Ri4	Ri5	Ri5

### f) Análise de tintas concorrentes

Na tabela A.13 estão representadas as medições efetuadas da EFS para as aplicações feitas das tintas concorrentes. Na tabela A.14 podem ser observados os valores que foram obtidas para as amostras dos diferentes concorrentes para o teste de nevoeiro salino, para as diferentes horas analisadas.

Tabela A.13 – Resultados obtidos para as medições de EFS para as diferentes tintas concorrentes analisadas.

Concorrentes	Amostra	Medições efetuadas					Médias Medições	Médias Amostras	Desvio Padrão
1	1	57	66	50	51	51	55,0	54,7	0,2
	2	59	58	54	52	51	54,8		
	3	54	60	57	51	50	54,4		
2	1	63	65	57	58	57	60,0	57,6	2,0
	2	60	62	59	52	55	57,6		
	3	56	59	54	52	55	55,2		
3	1	62	58	68	67	68	64,6	65,4	2,0
	2	73	73	64	65	66	68,2		
	3	63	62	62	66	64	63,4		
4	1	51	55	51	52	51	52,0	54,1	2,3
	2	61	66	56	51	53	57,4		
	3	55	57	51	50	52	53,0		

Tabela A.14 – Resultados obtidos para os diferentes concorrentes, após 21, 48, 97 e 122 h de exposição.

Concorrentes	Amostras	Empolamentos				Grau de corrosão			
		24h	48h	97h	122h	24h	48h	97h	122h
1	1	1(S1)	1(S2)	1(S5)	1(S1)	Ri1	Ri1	Ri1	Ri1
	2	1(S1)	1(S2)	1(S5)	1(S1)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri0
	3	1(S1)	1(S2)	1(S5)	1(S1)	Ri1	Ri1	Ri1	Ri1
2	1	0(S0)	1(S1)	2(S1)	4(S2)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri4
	2	0(S0)	1(S1)	2(S1)	4(S2)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri4
	3	0(S0)	1(S1)	2(S1)	4(S2)	Ri0	Ri1	Ri1	Ri4
3	1	0(S0)	1(S1)	1(S2)	1(S2)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	2	0(S0)	1(S1)	1(S2)	1(S2)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	3	0(S0)	1(S1)	1(S2)	1(S2)	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
4	1	0(S0)	1(S1)	2(S2)	2(S2)	Ri0	Ri0	Ri1	Ri1
	2	0(S0)	1(S1)	2(S2)	2(S2)	Ri0	Ri0	Ri1	Ri1
	3	0(S0)	1(S1)	2(S2)	2(S2)	Ri0	Ri0	Ri1	Ri1