



## **Desenvolvimento e caracterização de uma tinta de base aquosa direta ao metal (DTM) com propriedades anticorrosivas**

**JORGE FILIPE SOARES TEIXEIRA**

novembro de 2017

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO**

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO ENERGIA E BIORREFINARIA



Orientação:  
Co-Orientação:



# **Desenvolvimento e caracterização de uma tinta de base aquosa direta ao metal (DTM) com propriedades anticorrosivas**

**Jorge Filipe Soares Teixeira**



Barbot -Indústria de tintas S.A  
Rua dos Borneiros 295,  
4410-295 Canelas

Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP)  
Rua António Benardino de Almeida 072,  
4200-431 Porto

**Dissertação/Estágio**

**Departamento de Engenharia Química**

Mestrado em Engenharia Química – Energia e Biorrefinaria

**Orientação ISEP:** Doutora Simone Barreira Morais

**Orientação Barbot S.A.:** Engenheiro Pedro Luís Barradas Vicente

**Novembro 2017**

***“Devemos julgar um homem mais pelas suas perguntas que pelas respostas”  
Voltaire***

## Agradecimentos

O enorme caminho percorrido ao longo de tantos anos, cheios de aventuras e precalços, cujo o destino culmina com a escrita deste presente trabalho, dificilmente seria alcançado exclusivamente com a minha vontade e querer. E por isso, gostaria de aqui agradecer às pessoas que, de uma maneira ou outra, contribuíram para atingir esta meta.

Gostava de deixar o meu primeiro agradecimento à empresa que me acolheu, a Barbot – Indústria de tintas, S.A, que me recebeu de forma carinhosa, pela oportunidade concedida de poder aprender com os melhores da área, e que ao longo do estágio foi respondendo prontamente às minhas necessidades.

Foi a Barbot que me permitiu ter como orientador um dos melhores possíveis, o engenheiro Pedro Luís Barradas Vicente e que queria deixar o meu enorme obrigado, pela forma que fez com que tudo parecesse simples desde o primeiro momento em que comecei a desenvolver o projeto. Quero-lhe agradecer a enorme disponibilidade demonstrada, apesar da agenda apertada, que nunca deixou de me acompanhar em altura alguma durante o tempo decorrido, que se prontificou a explicar e a discutir qualquer assunto que lhe colocasse, fazendo-me transmitir e ganhar novas sabedorias.

Quero deixar um enorme agradecimento também à Doutora Simone Barreira Morais, que esteve sempre presente. Agradeço a disponibilidade demonstrada, apesar de ter uma agenda nada folgada, pelos ensinamentos dados, pelo incentivo e apoio prestado, por me ter fornecido as ferramentas necessárias e por estar sempre atenta aos pequenos pormenores, que são os mais difíceis de encontrar e por vezes os que fazem a diferença.

Não posso deixar de agradecer a restante equipa da área técnica, que de uma maneira ou de outra marcaram imenso a minha passagem pela Barbot, quer pelos ensinamentos prestados quer pelos momentos de maior descontração, que são muito importantes. Por isso o meu obrigado ao Eng.º Nuno Barbosa, que apesar das responsabilidades que o cargo acarreta, encontrou sempre tempo para responder às minhas questões, à Eng.ª Filipa Oliveira, à Eng.ª Ana Tavares, à Eng.ª Cindy Carvalho, ao Virgílio Sá, uma das pessoas que mais importantes na integração no laboratório assim como a Lucinda Rodrigues, que mostrou muita paciência comigo, que foi das primeiras a transmitir-me ensinamentos, à Bruna Coelho, que foi sempre amável e prestável em toda a duração de estágio, Isabel Melo e ainda ao Ricardo Dixo, pelas conversas aguerridas que serviram como meio descompressante mas também como meio de aprendizagem.

Ao André Pinto e à Catarina Primo, meus colegas de estágio, os momentos de apoio, força e união existente, que fez com que cada um de nós superássemos as situações menos boas.

Quero agradecer ainda ao Eng.<sup>o</sup>António Crispim Ribeiro, Eng.<sup>a</sup> Teresa Pimenta, à Eng.<sup>a</sup> Isabel Brás pelos apoios prestados, quer a nível académico, quer a nível pessoal. Também uma palavra de agradecimento aos professores do DEQ do ISEP, que os ensinamentos passados ao longo dos meus 5 anos académicos fizeram com que eu escrevesse esta dissertação da melhor maneira possível.

Um agradecimento especial à Cíntia Martins, que aturou as horas de maior rabugice da minha parte, e ainda assim foi capaz de demonstrar carinho, paciência e arranjar palavras de incentivo, mostrando estar sempre disponível para o que eu precisasse.

Por último, mas não menos importante, aos meus pais, que se eu cheguei aonde cheguei, é por mérito deles em grande parte. Também queria agradecer às minhas irmãs, Andreia e Raquel, por aturarem os meus devaneios e ainda aos meus amigos, pilar importantíssimo, que estiveram sempre lá quando eu mais precisei, e por isso queria dedicar também a eles esta dissertação.

## Resumo

Uma das estratégias de proteção à corrosão, um dos grandes problemas socioeconómicos, é recorrer a esquemas de pintura, garantindo a longevidade das propriedades da estrutura em que estão aplicados.

O objetivo deste trabalho visou o desenvolvimento e a caracterização de uma tinta monocomponente de base aquosa direta ao metal com elevados índices de performance anticorrosiva e avaliar a sua viabilidade económica, quando comparada com os sistemas convencionais com solvente.

O projeto dividiu-se em 2 fases principais: i) caracterização dos sistemas de pintura disponíveis no mercado e ii) escolha do coalescente, escolha do dispersante, do espessante e por fim do aditivo anticorrosivo indicado para cada uma das 5 resinas em teste.

Na escolha do coalescente, realizou-se ensaios de determinação da temperatura mínima de formação de filme, onde se verificou que o coalescente 4, em quase todas as resinas mostrou ser mais eficiente, precisando de menor quantidade para atingir temperaturas de 0°C. Também se analisou o comportamento da mistura (resina e coalescente) e verificou-se que o coalescente 2 traria uma maior dureza ao filme após a sua cura.

A escolha dos dispersantes, espessantes e aditivos anticorrosivos foi baseada nos testes de aderência, brilhos e nevoeiro salino. Os dispersantes mostraram ser bastante diferentes entre si, interagindo com cada resina de maneira diversa. O espessante 3 foi o escolhido para quatro das cinco resinas. Relativamente aos aditivos, destacou-se positivamente o aditivo B, quer nos ensaios de corrosão, quer nos ensaios de envelhecimento acelerado.

Com base nos dados dos testes de caracterização, recolhidos ao longo de todo o projeto, selecionou-se a formulação R3.4.3.4. Esta é composta pela resina 3, com o dispersante 4, com o espessante 3 e o aditivo B (numa concentração de 2,5% (m/m)). Esta formulação resistiu 480 h no ensaio de nevoeiro salino, estando em linha com os sistemas monocomponentes existentes na Barbot S.A.. Por fim verificou-se que a produção da tinta formulada seria viável economicamente, preenchendo uma lacuna na gama de produtos existentes, tendo argumentos fortes para vingar no mercado, quer a nível técnico, quer a nível económico, tendo-se cumprido o objetivo proposto neste trabalho.

**Palavras chaves:** Aderência, Agentes anticorrosivos, Brilho, Impedância, Reologia, Tinta direta-ao-metal.



## Abstract

One of the strategies to protect against the corrosion, being one of the most important socioeconomic problem, is to apply paint schemes, ensuring a long durability of the properties of the structure where they have been applied.

The goal of this work was to develop and characterize one single component, water-based and direct to metal paint with high performance regarding corrosion protection and evaluate its economic viability, when compared with conventional solvent systems.

The project may be divided on two main phases: i) characterization of the paint systems available on the market and ii) selection of the coalescent agent, the dispersant agent, the thickener and the anticorrosion additive indicated for each one of the five tested.

To choose the coalescent agent, tests were performed to determinate the minimum temperature for film formation. The coalescent agent 4 was, almost in all the resins, the most efficient, needing less quantity to achieve the temperature of 0°C. Also, the behavior of the mixture, resin and coalescent agent, was assessed and the best results were achieved with the coalescent agent 2 bringing more hardness to the film after the complete cure.

The selection of the dispersing agent, the thickener and the anticorrosion additive was based on adhesion, gloss and the neutral salt spray tests. The dispersant agents exhibited very different behaviors, interacting differently with the resins. The rheology modifier thickener number 3 was the most suitable for four of the five tested resins. Concerning the anticorrosion additives, the additive B stand out, for the positive results achieved in the corrosion and in the accelerated aging tests.

Based on the collected data, over the entire project, regarding the characterization assays, the R3.4.3.4. formulation was the best one to attain the proposed goals. This formulation is composed by the resin 3, the dispersant agent 4, the thickener 3 and the anticorrosion additive B (with a concentration of 2,5%(m/m)). This formulation reached 480 h in the neutral salt spray test, being in line with the results performed by the monocomponent systems existing on Barbot S.A..

Moreover, it was verified that the production of the formulated paint is economically viable, filling up o gap on the available products, showing valuable technical and economical characteristics, having fulfilled the goal for this project.

**Key words:** Adhesion, Anticorrosion, Gloss, Direct-to-metal, Impedance, Rheology, Paints



# Índice

Agradecimentos .....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice de figuras.....	xiii
Índice de tabelas .....	xvii
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento .....	1
1.2 Apresentação da empresa.....	1
1.3 Tema e objetivo do estágio.....	2
1.4 Estrutura da dissertação.....	2
2 Conceitos e fundamentos do trabalho realizado e estado de arte.....	5
2.1 Breve retrato da indústria das tintas e estado de arte.....	5
2.2 Tintas e vernizes e suas composições.....	6
2.2.1 Pigmentos .....	7
2.2.2 Resina .....	8
2.2.3 Solventes.....	9
2.2.4 Cargas.....	9
2.2.5 Aditivos.....	10
2.3 Parâmetros de formulação.....	12
2.3.1 PVC e CPVC .....	12
2.3.2 Grau de dispersão do pigmento.....	14
2.4 Esquemas de pintura.....	15
2.5 Corrosão.....	16
2.5.1 Teste de corrosão em atmosferas artificiais – Testes de pulverização de sal	19
2.6 Tinta DTM (Direct To Metal) .....	20
3 Descrição experimental .....	23
3.1 Aderência .....	23
3.2 Dureza pendular .....	23
3.3 Ensaio de queda de uma massa.....	24
3.4 Ensaio de embutimento Erichsen .....	25
3.5 Ensaio de dobragem com o mandril cônico .....	26

3.6	Resistência à abrasão .....	26
3.7	Nevoeiro Salino .....	27
3.8	Determinação da resistência química a diferentes líquidos.....	28
3.9	Determinação de teor de sólidos .....	28
3.10	Determinação da Temperatura Mínima de Formação de Filme .....	29
3.11	Grau de dispersão do pigmento.....	30
3.12	Medição do brilho .....	31
3.13	Viscosímetro Stormer e Brookfield.....	32
3.14	Ensaio de reologia.....	32
3.15	Envelhecimento acelerado-QUV.....	33
3.16	Avaliação da cor das amostras.....	34
3.17	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....	35
4	Resultados e discussão .....	37
4.1	Caracterização dos sistemas de pintura atuais de base solvente .....	37
4.1.1	Aderência .....	39
4.1.2	Dureza com um durómetro de pêndulo.....	40
4.1.3	Resistência ao impacto.....	41
4.1.4	Ensaio de embutimento .....	42
4.1.5	Flexibilidade da tinta - Dobragem com o mandril cónico .....	43
4.1.6	Resistência à abrasão .....	44
4.1.7	Comportamento à exposição do nevoeiro salino .....	45
4.1.8	Determinação da resistência aos líquidos.....	48
4.2	Seleção e caracterização das resinas.....	50
4.2.1	Determinação do teor de sólidos .....	51
4.2.2	Temperatura Mínima de Formação de Filme (TMFF) .....	51
4.2.3	Determinação da dureza .....	52
4.3	Seleção dos coalescentes e compatibilidade com as resinas .....	53
4.3.1	Temperatura Mínima de Formação de Filme .....	53
4.3.2	Efeito dos coalescentes nas taxas de evaporação .....	58
4.3.3	Dureza de cada resina e evolução da dureza no tempo com diferentes coalescentes.....	63
4.3.4	Avaliação económica dos diferentes sistemas e escolha do melhor sistema em cada resina .....	68
4.4	Seleção dos dispersantes.....	70

4.4.1	Formulação base .....	70
4.4.2	Viscosidade .....	71
4.4.3	Brilho .....	72
4.4.4	Aderência .....	73
4.4.5	Comportamento à exposição ao nevoeiro salino .....	74
4.4.6	Escolha do dispersante a usar com base nos testes realizados .....	76
4.5	Seleção dos espessantes .....	77
4.5.1	Reologia e reometria .....	77
4.5.2	Aderência .....	86
4.5.3	Brilho .....	87
4.5.4	Escolha do espessante a usar com base nos testes realizados .....	89
4.6	Seleção dos aditivos anticorrosivos .....	90
4.6.1	Aderências .....	90
4.6.2	Brilho .....	95
4.6.3	Comportamento à exposição ao nevoeiro salino .....	96
4.6.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	99
4.6.5	Envelhecimento acelerado Q-UV .....	102
4.6.6	Escolha do aditivo anticorrosivo a usar com base nos testes realizados	
	109	
4.7	Seleção da concentração do aditivo anticorrosivo .....	110
4.7.1	Comportamento à exposição ao nevoeiro salino .....	110
4.7.2	Aderência .....	111
4.7.3	Dureza .....	111
4.7.4	Resistência ao impacto .....	112
4.7.5	Embutido .....	112
4.7.6	Flexibilidade da tinta .....	113
4.7.7	Resistência à abrasão .....	113
4.7.8	Resistências químicas .....	114
4.7.9	Escolha da melhor formulação com base nos testes efetuados .....	116
4.8	Comparação de sistemas atuais com formulação final escolhida .....	116
5	Conclusões e sugestões para trabalho futuro .....	119
5.1	Sugestões para trabalhos futuros: .....	120
	Bibliografia .....	123
	Anexos .....	127

A1.	Correlação do teste de nevoeiro salino com a durabilidade em cada ambiente	127
A2.	Classificação da aderência dos sistemas de pintura.....	128
A3.	Exemplo de cálculo de resistência de impacto.....	128
A4.	Especificações das resinas de teste de acordo com as fichas técnicas .....	129
A5.	Especificações e características dos dispersantes usados .....	129
A6.	Especificações e características dos espessantes usados .....	130
A7.	Tensão de cedência .....	130
A8.	Características e propriedades dos aditivos anticorrosivos testados .....	131
A9.	Dosagens recomendadas para cada um dos aditivos e dose aplicada em cada ensaio	132
A10.	Aderências aço fase aditivos anticorrosivos .....	133

## Índice de figuras

Figura 2.1 -Diferentes mecanismos de estabilização para dispersantes. Adaptado de [6] .....	10
Figura 2.2 - Impacto de um dispersante na resistência à corrosão (fotografia de 500 horas no nevoeiro salino). À esquerda encontra-se um dispersante mais hidrofóbico do que à direita [7]. .....	11
Figura 2.3 – Aparência morfológica de uma tinta com diferentes valores de PVC. Na esquerda está representada uma tinta com um PVC abaixo do CPVC. No meio uma tinta com o PVC igual ao CPVC. E á direita um PVC superior ao CPVC [adaptada de [10]]. .....	13
Figura 2.4 - Corrosão vs porosidade vs PVC/CPVC [10] .....	14
Figura 2.5-Diferentes estados de agregação das partículas sólidas [6] .....	14
Figura 2.6 – Diferença da difusidade da água e do oxigênio em diferentes geometrias de pigmento [16] .....	17
Figura 2.7 Série eletromotriz de metais em água no mar [16] .....	18
Figura 2.8 Sinergia de 2 inibidores de corrosão, 1 orgânico e 1 inorgânico (pigmento) adaptado de [10].....	18
Figura 3.1 - Instrumento de corte utilizado para realizar o teste das aderências .....	23
Figura 3.2 - Durómetro de pêndulo Braive .....	24
Figura 3.3 – Impactómetro Braive modelo 1615 M2.....	25
Figura 3.4 - Embutido Erichsen.....	25
Figura 3.5 – Mandril cónico usado nos ensaios .....	26
Figura 3.6 – Abrasímetro Taber 5131 .....	27
Figura 3.7 – Câmara de nevoeiro salino (Q-FOG) .....	28
Figura 3.8 - Analisador de sólidos Mettler Toledo HB43 .....	29
Figura 3.9- Detetor Servotrol MFFT II onde está aplicada uma resina que não filmificou uniformemente.....	30
Figura 3.10 - Régua de dispersão usada para controlar as diferentes formulações ....	31
Figura 3.11 – Brilhómetro BYK micro-TriGloss utilizado para a leitura dos brilhos. ....	31
Figura 3.12 -Viscosímetro Brookfield, modelo RVDV-I Prime à esquerda e o modelo Stormer, modelo Myr VK 2000 à direita .....	32
Figura 3.13 - Reómetro Anton Paar MCR102 .....	33
Figura 3.14 – Q-Panel Lab Products QUV/SE.....	34
Figura 3.15 – Espectrofotómetro Spectrum datacolor 400™ .....	34
Figura 3.16 – Coordenadas CIELAB [38].....	35
Figura 3.17 – Célula eletroquímica usada nos ensaios .....	36
Figura 4.1 – Sequência das fases do projeto realizado.....	37

Figura 4.2 – Esquema representativo para a leitura dos códigos de ensaio.....	37
Figura 4.3- Resultados de aderencia obtidos para os diferentes sistemas de pintura( Esquema 1 à esquerda em ordem crescente até ao esquema 5 à direita).....	39
Figura 4.4 – Placas de ensaio para dureza com o pêndulo (Esquema 1 e 2 (mesmo provete) à esquerda em ordem crescente até ao esquema 5 à direita).....	40
Figura 4.5 - Placas após a realização do impacto.....	41
Figura 4.6 – Placas com os diferentes esquemas de pintura após o teste do embutido (Em cima os esquemas E1, E2 e E3, em baixo os esquemas E4 e E5).....	42
Figura 4.7 – À esquerda o provete do esquema 2 onde se pode verificar as fissurações por toda a superfície e à direita o todos os provetes dos esquemas. ....	43
Figura 4.8 - Os substratos no fim do ensaio de abrasão (em ordem crescente estão o esquema 1 à esquerda da imagem e o esquema 5 à direita da imagem). ....	44
Figura 4.9 – Placas de ensaio revestidas antes de entrarem no nevoeiro salino. ....	45
Figura 4.10 - Esquema 1 à frente e esquema 2 atrás, às 668 horas. Esquema 1 reprova pelo excesso de corrosão no risco.....	46
Figura 4.11 - Esquema 2 às 808 horas de ensaio, apresentando uma fissuração próximo da linha de corte. ....	46
Figura 4.12 - Esquema 3 às 468 horas, ambas as placas apresentam empolamento. ....	47
Figura 4.13 - Esquemas ao fim de 1250 horas de nevoeiro salino (Esquemas em ordem crescente, estando o esquema 1 à esquerda da imagem (em cima e em baixo(provetes duplicados)) e à direita da imagem o esquema 5).....	48
Figura 4.14 – Provetes após a determinação de resistência aos diferentes líquidos. Na figura de cima encontram-se os esquemas 1,2 e 3 e na figura de baixo os esquemas 4 e 5. ....	50
Figura 4.15 - Aplicação das resinas sem qualquer coalescente (Resina 1 à esquerda em ordem crescente até a Resina 5 à direita da imagem).....	51
Figura 4.16- Taxa de evaporação dos diferentes solventes para a resina 1.....	59
Figura 4.17 - Taxa de evaporação dos diferentes solventes para a resina 2.....	60
Figura 4.18 - Taxa de evaporação dos diferentes solventes para a resina 3.....	61
Figura 4.19 - Taxa de evaporação dos diferentes solventes para a resina 4.....	62
Figura 4.20 - Taxa de evaporação dos diferentes solventes para a resina 5.....	63
Figura 4.21 - Evolução da dureza dos diferentes coalescentes na resina 1.....	64
Figura 4.22 - Evolução da dureza dos diferentes coalescentes na resina 2.....	65
Figura 4.23 - Evolução da dureza dos diferentes coalescentes na resina 3.....	66
Figura 4.24 - Evolução da dureza dos diferentes coalescentes na resina 4.....	67
Figura 4.25 - Evolução da dureza dos diferentes coalescentes na resina 5.....	67
Figura 4.26 – Problemas de estabilidade em 3 das formulações com a resina 4.....	76

Figura 4.27 – Amplitude Sweep para as formulações de espessante da resina 1 .....	78
Figura 4.28 – Amplitude Sweep para as formulações de espessante da resina 2.....	78
Figura 4.29 – Amplitude Sweep para as formulações de espessante da resina 3.....	79
Figura 4.30 – Amplitude Sweep para as formulações de espessante da resina 4.....	79
Figura 4.31 - Amplitude Sweep para as formulações de espessante da resina 5.....	79
Figura 4.32 – Curva de escoamento para as formulações de espessante da resina 1	81
Figura 4.33 – Curva de escoamento para as formulações de espessante da resina 2	81
Figura 4.34 - Curva de escoamento para as formulações de espessante da resina 3.	82
Figura 4.35 - Curva de escoamento para as formulações de espessante da resina 4.	82
Figura 4.36 - Curva de escoamento para as formulações de espessante da resina 5.	83
Figura 4.37 - Problema "olho de peixe" na resina 3 sem adição de espessante .....	88
Figura 4.38 – Aspeto da aplicação da resina 3 com o espessante 1 .....	89
Figura 4.39 – Variação da resistência em função da frequência das várias formulações da resina 1 .....	99
Figura 4.40 - Variação da resistência em função da frequência das várias formulações da resina 2.....	100
Figura 4.41 - Variação da resistência em função da frequência das várias formulações da resina 3.....	101
Figura 4.42 - Variação da resistência em função da frequência das várias formulações da resina 4.....	101
Figura 4.43 - Variação da resistência em função da frequência das várias formulações da resina 5.....	102
Figura 4.44 – Variação do brilho das diferentes formulações da resina 1 ao longo do ensaio de envelhecimento artificial no QUV .....	103
Figura 4.45 - Variação do brilho das diferentes formulações da resina 2 ao longo do ensaio de envelhecimento artificial no QUV .....	104
Figura 4.46 – Variação do brilho das diferentes formulações da resina 3 ao longo do ensaio de envelhecimento artificial no QUV .....	104
Figura 4.47 – Variação do brilho das diferentes formulações da resina 4 ao longo do ensaio de envelhecimento artificial no QUV .....	105
Figura 4.48 - Variação do brilho das diferentes formulações da resina 5 ao longo do ensaio de envelhecimento artificial no QUV .....	105
Figura 4.49 – Variação do DE ao longo do tempo na resina 1 .....	107
Figura 4.50 - Variação do DE ao longo do tempo na resina 2.....	107
Figura 4.51 - Variação do DE ao longo do tempo na resina 3.....	108
Figura 4.52 - Variação do DE ao longo do tempo na resina 4.....	108
Figura 4.53 - Variação do DE ao longo do tempo na resina 5.....	108

Figura 4.54 – Provetes ao fim de 24horas em contacto com o ácido fosfórico (em cima) e a acetona (em baixo) .....	115
Figura 4.55 - Provetes ao fim de 24horas em contacto com óleo (em cima) e gásleo (em baixo).....	115

## Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens dos produtos de base aquosa aos sistemas de base solvente [2].....	6
Tabela 2.2 - Diferenças entre uma tinta e um verniz .....	7
Tabela 2.3 - Funções dos vários componentes da tinta [3] .....	12
Tabela 2.4- Categorias de corrosividade atmosférica e exemplos de ambientes típicos (adaptado da [12]) .....	19
Tabela 4.1 – Esquemas de pintura testados [12] .....	38
Tabela 4.2 - Testes efetuados aos diferentes esquemas de pintura .....	38
Tabela 4.3 – Resultados da apreciação da aderência pelo método da quadrícula.....	39
Tabela 4.4 - Dureza dos diferentes esquemas de pintura .....	40
Tabela 4.5 – Resultados do ensaio de resistência ao impacto. * Condições de ensaio máximas. ....	41
Tabela 4.6 – Resultados obtidos pelo teste de embutido .....	42
Tabela 4.7 – Resultado dos ensaios de dobragem com o mandril cónico .....	43
Tabela 4.8 - Resultados do ensaio da determinação à resistência à abrasão.....	44
Tabela 4.9 - Resultados dos ensaios no nevoeiro salino de acordo com a ISO 1294445	
Tabela 4.10 - Resultados obtidos da determinação da resistência aos líquidos para os diferentes esquemas de pintura existentes. ....	48
Tabela 4.11 - Classificação da intensidade das alterações observadas nos esquemas de pintura de acordo com a ISO 4628. ....	49
Tabela 4.12 - Teor de sólidos em peso das diferentes resinas. ....	51
Tabela 4.13 – Temperatura mínima de formação de filme (TMFF) experimental vs da ficha técnica.....	52
Tabela 4.14 Dureza das resinas puras após 24 horas de cura .....	53
Tabela 4.15 – Propriedades dos possíveis coalescentes a testar. ....	54
Tabela 4.16 - Percentagem de coalescente utilizado sobre os sólidos de cada tipo de resina com a sua respetiva temperatura mínima de formação de filme.....	55
Tabela 4.17 -Percentagem mássica de coalescente sobre os sólidos da resina, necessária para a TMFF ser de 0°C, sem apresentar qualquer incompatibilidade .....	57
Tabela 4.18 – Preço dos diferentes sistemas (resina + coalescente) com diferentes variáveis testadas .....	69
Tabela 4.19 - Sistemas de resina e coalescente que obtiveram melhor desempenho	69
Tabela 4.20 – PVC/CPVC para as diferentes resinas na formulação inicial .....	70
Tabela 4.21 - Componentes das formulações base para cada uma das resinas para o desenvolvimento da tinta objetivo .....	70
Tabela 4.22 – Viscosidades obtidas pelo viscosímetro Stormer.....	71

Tabela 4.23 - Viscosidades obtidas pelo viscosímetro Brookfield para as formulações da resina 4.....	71
Tabela 4.24 - Brilhos obtidos para as diferentes resinas com os diferentes dispersantes a 60° .....	72
Tabela 4.25 - Resultados do teste de aderência em aço às diferentes formulações dos dispersantes .....	73
Tabela 4.26 – Resultados do ensaio do nevoeiro salino com os diferentes dispersantes na resina 1 .....	74
Tabela 4.27 - Dispersante escolhido em função de cada resina .....	77
Tabela 4.28 - Espessuras húmidas de aplicação para cada ensaio a partir da qual acontece o escorrimento.....	84
Tabela 4.29- Resultados do teste de aderência em aço às diferentes formulações dos espessantes .....	86
Tabela 4.30 - Brilhos obtidos para as diferentes resinas com os diferentes espessantes a 60° .....	87
Tabela 4.31 - Espessantes escolhidos em função de cada resina .....	90
Tabela 4.32 - Resultados do teste de aderência em aço às diferentes formulações dos aditivos anticorrosivos.....	91
Tabela 4.33 - Resultados do teste de aderência em aço galvanizado às diferentes formulações dos aditivos anticorrosivos.....	92
Tabela 4.34 - Resultados do teste de aderência em alumínio às diferentes formulações dos aditivos anticorrosivos .....	93
Tabela 4.35 – Comparação de aderências em diferentes em substratos .....	94
Tabela 4.36 - Brilhos obtidos para as diferentes resinas com os diferentes aditivos anticorrosivos a 60° .....	95
Tabela 4.37 - Avaliação das formulações da resina 1 durante o teste do nevoeiro salino .....	96
Tabela 4.38 Avaliação das formulações da resina 2 durante o teste do nevoeiro salino .....	96
Tabela 4.39 - Avaliação das formulações da resina 3 durante o teste do nevoeiro salino .....	97
Tabela 4.40 Avaliação das formulações da resina 4 durante o teste do nevoeiro salino .....	98
Tabela 4.41 - Avaliação das formulações da resina 5 durante o teste do nevoeiro salino .....	98
Tabela 4.42 - Percentagens de brilho retido nas diferentes formulações ao fim de 1000 horas .....	106

Tabela 4.43 - Avaliação das formulações finais durante o teste do nevoeiro salino ..	110
Tabela 4.44 – Aderência das diferentes formulações.....	111
Tabela 4.45 – Dureza das diferentes formulações após 4 dias de cura .....	111
Tabela 4.46 – Resistência ao impacto das diferentes formulações.....	112
Tabela 4.47- Embutido diferentes formulações .....	112
Tabela 4.48 - Resultado dos ensaios de dobragem com o mandril cônico.....	113
Tabela 4.49 - Resultados do ensaio da determinação à resistência à abrasão nas formulações teste .....	113
Tabela 4.50 - Resultados obtidos da determinação da resistência aos líquidos para as diferentes formulações.....	114
Tabela 4.51 - - Classificação da intensidade das alterações observadas de acordo com a ISO 4628 .....	114
Tabela 4.52 – Comparação dos resultados obtidos em diferentes testes.....	116



# **1 Introdução**

## **1.1 Enquadramento**

O trabalho que se apresenta neste relatório foi realizado no âmbito da disciplina Dissertação/Estágio (DISEST), disciplina integrante do plano de estudos do mestrado em Engenharia Química (ramo de energia e biorrefinaria), do Instituto Superior de Engenharia do Porto. Este estágio decorreu em parceria com a Barbot - indústria de tintas S.A, empresa acolhedora da realização do estágio e escrita da tese em ambiente empresarial. O programa de estágio decorreu na unidade fabril de canelas, no departamento de investigação e desenvolvimento.

O estágio teve uma duração de aproximadamente 7 meses, decorrendo entre 20 de Fevereiro a 15 de Setembro.

## **1.2 Apresentação da empresa**

O trabalho desenvolvido ocorreu dentro de uma das maiores empresas portuguesas que opera no sector das tintas, Barbot – Indústria de Tintas, S.A.

A Barbot S.A. foi fundada em 1920, com a criação de uma fábrica em Santo Ildefonso, no distrito do Porto. Todo o material gráfico e as embalagens da altura eram marcadas com as iniciais do fundador, Diogo Barbot. Em 1958 construiu-se mais uma fábrica, esta situada em Laborim, pertencente também ao distrito do Porto, sob alçada do Carlos Aires Pereira, pai do atual administrador, Carlos Barbot. [1].

Carlos Barbot assumiu a administração da empresa, após um acontecimento trágico que irá para sempre marcar a história da Barbot, que foi o violento incêndio ocorrido na fábrica de Santo Ildefonso, que destruiu por completo a fábrica. Em 2002, devido a políticas de expansão e necessidade de resposta perante o mercado, inaugurou-se uma nova fábrica, em Canelas e desde 2007 mantem as 2 fábricas a operar. [1]

Atualmente a Barbot S.A. possui uma ampla rede de distribuição, com 21 pontos de venda próprios, sem contar com revendedores. A empresa pode-se dividir nas seguintes empresas, Barbot Portugal, Barbot Angola, Barbot Moçambique, Barbot Cabo Verde e Jallut sendo ainda proprietária das marcas Anpal e Sodulax (marcas que se uniram e criaram a Masterpaint).

Esta divisão de empresas/marcas só realça o caráter aventureiro e de procura constante de levar os seus produtos mais longe, atuando em países como Espanha, França, Bélgica, Angola e Cabo Verde, tendo -se introduzido recentemente no mercado Américo Latino.

### **1.3 Tema e objetivo do estágio**

O grande objetivo presente neste estágio é estudar a possibilidade de desenvolver um sistema de pintura mono componente de base aquosa para ser aplicada diretamente ao metal e que tenha um elevado índice de performance anticorrosiva, alcançando *performances*, no mínimo idênticas, a um sistema com solventes orgânicos tradicional. Posteriormente, irá ser realizado o estudo da viabilidade económica do produto.

### **1.4 Estrutura da dissertação**

O presente trabalho está dividido em 5 capítulos que vão desde a introdução do tema, conceitos inerentes ao tema, descrição experimental, ensaios realizados com resultados respetivos e sua discussão e por fim as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Na introdução é feito o enquadramento projeto através de um texto sucinto da área em que a tese vai incidir, explorando o tema e o conjunto de objetivos propostos. A empresa de acolhimento para o desenvolvimento da tese também foi alvo de uma breve descrição neste capítulo, dando a conhecer os diversos mercados de atuação assim como os seus produtos, tentando transmitir a dimensão da empresa e da responsabilidade que isso acarreta.

Com o intuito de contextualizar o estudo realizado, os fundamentos que serviram de base para o seu desenvolvimento são descritos no segundo capítulo. Neste capítulo são abordados assuntos como a constituição de uma tinta, com uma breve explicação da função que estes têm na tinta, o que é uma tinta DTM (direta ao metal) e conceitos como a corrosão.

No capítulo seguinte, são descritas as atividades desenvolvidas ao nível de análises, metodologias, ações efetuadas e resultados obtidos. Inicialmente foi feita a caracterização dos sistemas de pintura atuais, realizando um conjunto de testes, para se poder ter um meio comparativo, visto que o objetivo é desenvolver uma tinta com

valores de performance semelhantes ou melhores que os sistemas atuais, mas tendo sempre em preocupação o preço desta. Depois, a fase seguinte de resultados, foi procurar a formulação que se encaixa nos objetivos pretendidos, realizando vários testes a cada componente da formulação, como a resina, coalescente, dispersante, espessante, aditivos etc., realizando um vasto conjunto de testes para verificar qual o melhor sistema que se identifica mais com o objetivo pretendido.

A conclusão em conjunto com as sugestões futuras de trabalho a realizar, é o último capítulo deste relatório, no qual são expostas as apreciações sobre os métodos e os resultados alcançados. O capítulo encerra com algumas propostas de procedimentos a realizar em trabalhos futuros sobre o tema.



## **2 Conceitos e fundamentos do trabalho realizado e estado de arte**

### **2.1 Breve retrato da indústria das tintas e estado de arte**

O uso das primeiras tintas vernizes retorna há mais de 20000 anos atrás. Os primeiros desenhos nas paredes pelo homem primitivo foram, o primeiro marco no que diz respeito aos usos da tinta que muito provavelmente, foram feitos com torrões de terras coradas à semelhança de um giz [2].

A necessidade de encontrar novas cores fez com que se começasse a misturar diversos materiais que conduziu ao uso de pigmentos em pasta em vez dos pedaços sólidos. Nos séculos 18 e 19, começaram a fixar-se algumas fábricas de vernizes, pigmentos e tintas na europa. Apesar de conseguirem produzir grandes quantidades e diversos tipos de tinta, os produtos não conseguiam ter uniformidade na sua composição devido às oscilações das composições das matérias primas assim como com as variações climáticas, e não conseguiam garantir sempre a existência de produtos. Isto acontecia porque todas as matérias primas eram usadas conforme a natureza lhe proporcionava, revelando falta de conhecimento técnico para poder alterar as diversas características [2].

A indústria de tintas e vernizes como se conhece hoje apareceu de início do século 20, transformando-se numa indústria altamente sofisticada quer em termos técnicos quer em termos estruturais [2].

Hoje em dia, um dos principais focos da indústria é a proteção do meio ambiente e por consequência proteger a saúde humana. É por isso que se tem visto um aumento da oferta de tintas aquosas, pois estas são muito menos tóxicas pois na sua formulação os solventes são trocados por água. Também se pode realçar um aumento de oferta de produtos com maior conteúdo em sólidos, diminuindo assim a quantidade de tinta necessária a aplicar, assim como tintas em pó e produtos isentos de solvente que secam por exposição a feixes de radiação de baixa energia. Contudo, todos estes métodos alternativos têm as suas vantagens e desvantagens. Na Tabela 2.1 poderá ver-se de forma facilitada as vantagens e desvantagens dos produtos de base aquosa comparativamente aos produtos de base solvente.

**Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens dos produtos de base aquosa aos sistemas de base solvente [2]**

Técnica	Vantagens	Desvantagens
<p><b>Produtos de base aquosa</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixo conteúdo em solventes</li> <li>• Boa durabilidade</li> <li>• Secagem rápida</li> <li>• Boa retenção de brilho</li> <li>• Boa retenção de cor</li> <li>• Flexibilidade melhorada</li> <li>• Rápida repintura</li> <li>• Maior permeabilidade ao vapor de água</li> <li>• Baixo odor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brilho inicial mais baixo, no caso de acabamentos brilhantes.</li> <li>• Má aderência a tintas velhas</li> <li>• A secagem depende da humidade relativa</li> <li>• Proteção bacteriológica necessária</li> <li>• Baixa resistência ao “<i>blocking</i>” (pegajosidade da tinta depois de seca) no caso dos produtos termoplásticos</li> <li>• Sensibilidade da película seca à água</li> <li>• Má molhagem em geral e muito em especial das arestas (tensão superficial elevada)</li> <li>• Baixa resistência ao “<i>flash rusting</i>” (criação de ferrugem rapidamente)</li> <li>• Problemas de espuma</li> <li>• Maiores exigências no que refere ao isolamento do equipamento elétrico de aplicação)</li> </ul>

## 2.2 Tintas e vernizes e suas composições

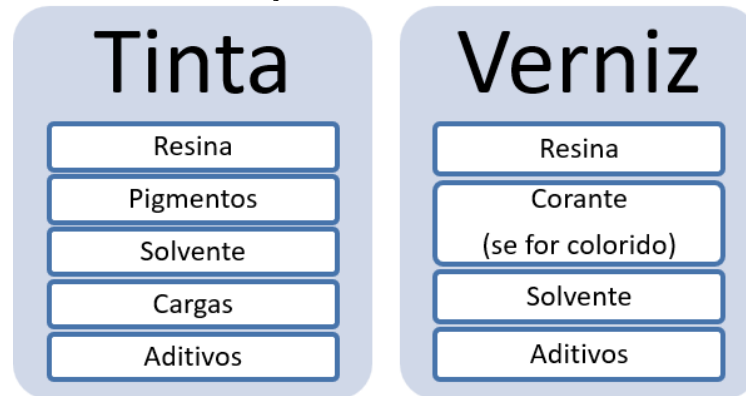
Uma tinta é um revestimento com funções de proteção, estéticas e de longevidade. Na sua constituição é composta por uma parte volátil (solventes) e por uma parte sólida (pigmentos, cargas e resina seca). Cada componente tem uma função específica, que vai ser detalhada nos subcapítulos seguintes [2], [3], [4].

Segundo a norma portuguesa 41 pode-se ler a definição de tinta e verniz [5]:

- Verniz- Composição não pigmentada líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição, é convertível, ao fim de certo tempo, numa película sólida, contínua, transparente ou translúcida e mais ou menos dura.
- Tinta- Composição pigmentada líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição, dispersão em produtos voláteis ou suspensão, é convertível ao fim de certo tempo, numa película sólida, contínua, corada e opaca.

Na Tabela 2.2 mostra as diferenças a nível de constituição entre uma tinta e um verniz.

Tabela 2.2 - Diferenças entre uma tinta e um verniz



### 2.2.1 Pigmentos

Os pigmentos são substâncias sólidas, em geral finamente divididas, praticamente insolúveis no veículo, usadas na preparação de tintas com o fim de lhes conferir cor e opacidade e/ou certas características especiais. Em termos químicos estes podem ser inorgânicos (pigmentos cuja molécula é constituída por um óxido metálico ou por um sal metálico de um ácido inorgânico) ou orgânico [2].

Aquando da escolha de um pigmento há que ter em conta várias propriedades deste. As mais importantes são:

1. Cor
2. Força corante (capacidade do pigmento transmitir cor)
3. Facilidade de dispersão
4. Resistência ao meio ambiente
5. Resistência ao sangramento
6. Resistência à cristalização
7. Poder de cobertura

Os pigmentos são um dos componentes que mais relevância tem quando o tema é a saúde humana. Existe pigmentos extremamente tóxicos, principalmente quando na sua composição entram metais como o chumbo e o crómio. Felizmente, na indústria de hoje, existe grande preocupação no que diz respeito a estas questões ambientais e o seu uso está bastante restringido. Desde o final da década de 80 houve um cessamento do uso de vários pigmentos perigosos, por exemplo plumbato de cálcio (desde 1968) pigmentos de cádmio (desde 1982), amianto e cianamida de chumbo (desde 1987), cromato de estrôncio (desde 1989), carbonato básico de chumbo (desde 1991) [2].

### 2.2.2 Resina

A resina é uma substância orgânica sólida, semi-sólida ou líquida, amorfa, termoplástica ou termoendurecíveis, más condutoras da eletricidade, em geral insolúveis na água mas solúveis em certos solventes orgânicos. Existe em geral 4 tipos de resina: acrílica, alquídica, de poliuretano e epoxi, podendo ser de base aquosa ou base solvente. Para entender quais as semelhanças e quais as diferenças irá ser brevemente descrita cada tipo de resina [2] [4].

As resinas acrílicas são resinas vinílicas, no sentido químico do termo, caracterizadas pela presença de um ou vários radicais substituintes do tipo: carboxílicos, ésteres, amidas ou nitrilo. Possuem uma resistência à intempérie que excede significativamente a dos outros polímeros de igual custo, característica esta que fez 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. A secagem deste tipo de resinas é geralmente feita por evaporação do solvente [2] [4].

As resinas alquídicas são obtidas pela condensação de álcoois polihídricos com ácidos polibásicos, podendo considerar-se como ésteres complexos. Puras são dificilmente solúveis e pouco utilizadas em tintas e são, por isso, correntemente modificadas com ácidos gordos adequados. São usadas para a produção de esmaltes e vernizes de base de solvente, ainda hoje de larga utilização. Estes produtos podem ser endurecidos através da reação com o oxigénio atmosférico (resinas secativas) ou em reação com outros polímeros e/ou elevadas temperaturas (resinas não secativas). A secagem deste tipo de resinas é geralmente feita por reação com o oxigénio [2] [4].

As resinas de poliuretano são resinas resultantes da reação de isocianatos com compostos que contenham grupos hidroxilo tais como óleos secativos com grupos álcool reativos, poliésteres e poliéteres. A combinação única de propriedades tais como resistência química, entre outras, levou a que se generalizasse a utilização dos poliuretanos e a que, nomeadamente na indústria de tintas e vernizes, a sua popularidade tenha vindo a aumentar significativamente. Os tipos alifáticos possuem a melhor resistência à intempérie de todos os sistemas de secagem ao ar vulgarmente utilizados sobretudo quando em combinação com resinas acrílicas e certos tipos de poliésteres. A retenção de cor e brilho que se consegue é de facto excepcional. A secagem deste tipo de resinas é geralmente feita por reação química [2] [4].

Resinas epoxi são resinas que se obtêm por reação da epícloridrina com compostos contendo grupos hidroxilo como bisfenol A (também conhecido por BPA, que é um difenol bastante utilizado na produção de policarbonato. O "A" no fim do nome

refere-se ao modo de obtenção deste produto que é através da condensação de acetona). As resinas sólidas em solução endurecidas como aductos aminados ou poliamidas 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, dado que são isentas de solventes e permitem a aplicação de elevadas espessuras de película seca por demão, têm sido mais usadas para tintas para pavimentos e para revestimento espessos para proteção contra o contacto direto com produtos químicos. Começam a ser usadas, atualmente, para espessuras totais habituais com um reduzido número de demãos e permitem formular produtos com baixo conteúdo em compostos orgânicos voláteis [2].

### **2.2.3 Solventes**

Um desajuste na velocidade de evaporação do solvente pode provocar uma secagem física inadequada que, por sua vez, pode provocar má aplicabilidade, menor dureza, pior proteção, etc. Se a secagem é muito rápida a película de pintura não fica uniformemente nivelada e pode, inclusivamente, suceder que não penetre suficientemente nos poros do suporte, produzindo falta de aderência entre sistema de pintura e superfície a pintar. Por outro lado, se a secagem for muito lenta a pintura pode escorrer em superfícies verticais e não cobrir convenientemente [2].

Na escolha de um solvente tem que se ter em atenção as seguintes características [2]:

- Poder solvente
- Volatilidade
- Cheiro
- Toxicidade
- Ponto de inflamação
- Preço

### **2.2.4 Cargas**

Cargas são substâncias que sob a forma de partículas mais ou menos finas, de fraco poder de cobertura, insolúveis nos veículos, são empregues como constituintes de tintas com o fim de lhes modificar determinadas propriedades, entre as quais: preço, permeabilidade da película, resistência química, brilho, sedimentação, resistência à abrasão, comportamento anticorrosivo e viscosidade [2].

## 2.2.5 Aditivos

Aditivos são substâncias incorporadas em pequenas percentagens nas tintas, vernizes e produtos similares com o fim de lhes alterar acentuadamente determinadas características como, por exemplo, contribuir para facilitar o fabrico, melhorar a estabilidade da tinta na embalagem, facilitar a aplicação e resolver defeitos que possam aparecer na película de tinta [2].

### 2.2.5.1 Dispersantes

Em qualquer formulação de tinta a presença de um dispersante é sempre necessária. É através do dispersante que se assegura uma redução do tempo de dispersão mecânica, se aumenta a força corante, o brilho e a estabilidade da viscosidade e ainda previne a sedimentação e a re-aglomeração das partículas sólidas [6].

Existe dois tipos de mecanismos diferentes para assegurar que se mantém a boa dispersão das partículas durante a armazenagem e a secagem da película de tinta: repulsão eletrostática e impedimento estérico. Alguns dispersantes combinam estas propriedades e o mecanismo é denominado por eletroestérico. Na Figura 2.1 está um esquema representativo de cada um dos mecanismos [6].

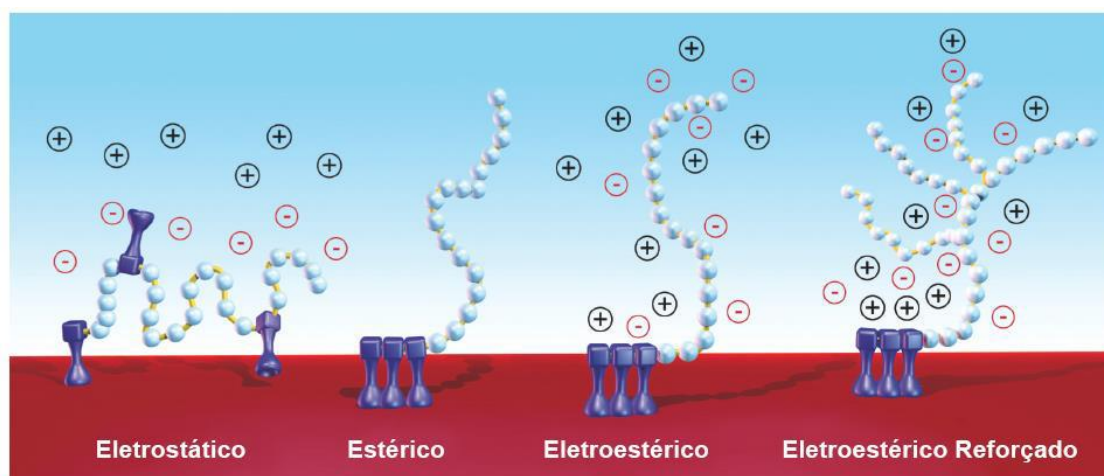


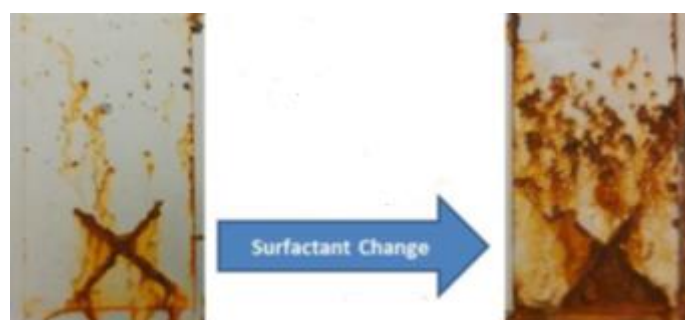
Figura 2.1 -Diferentes mecanismos de estabilização para dispersantes. Adaptado de [6]

Na repulsão eletrostática o dispersante liga-se à superfície da partícula pigmento e está fortemente carregada eletronicamente. Os polieletrólitos são adsorvidos à superfície do pigmento e transferem, em consequência, a sua carga para a partícula de pigmento. Através da repulsão das partículas de pigmento igualmente carregadas a tendência para a floculação é drasticamente reduzida e o estado de desfloculação é estabilizado [2].

Os aditivos que funcionam por impedimento estérico possuem dois tipos de estrutura: possuem um ou mais grupos com afinidade para os pigmentos e possuem cadeias compatíveis com os polímeros utilizados como veículo nas tintas. Ou seja, após a adsorção do aditivo as cadeias começam a estender-se o mais possível pelo meio resinoso de modo a afastar as partículas, de modo a que forma uma película a volta da partícula o que dificulta uma possível floculação (aglomerado) [6] [2].

Para decidir qual o melhor mecanismo que se adequa a formulação da nossa tinta ter-se-á que saber o PVC e o CPVC da tinta. Tintas com um baixo PVC as partículas do pigmento estão, supostamente bem dispersas, bem separadas e nestas condições o melhor mecanismo para estabilizar a dispersão é utilizar a repulsão elétrica. Para altos valores de PVC, próximos ou além do CPVC, é impossível evitar contactos das partículas entre si e, neste caso a melhor maneira de estabilizar a dispersão é o impedimento estérico [2].

Os aditivos escolhidos podem influenciar de maneira notória a performance corrosiva. Foi elaborado um estudo em que apenas se variou o tipo de dispersante formulação com os resultados a mostraram diferenças evidentes na proteção anticorrosiva do substrato como se pode ver na Figura 2.2 [7].



**Figura 2.2 - Impacto de um dispersante na resistência à corrosão (fotografia de 500 horas no nevoeiro salino). À esquerda encontra-se um dispersante mais hidrofóbico do que à direita [7].**

### **2.2.5.2 Espessantes**

Em sistemas aquosos usam-se principalmente dois tipos de mecanismos para mudar as propriedades reológicas da tinta que são: Espessamento de exclusão de volume e espessantes associativos [8].

O espessamento de exclusão de volume usa polímeros solúveis em água que se expandem quando em contacto com a água, aumento de volume. Este tipo de espessantes aumentam a viscosidade através da ligação em cadeia e da floculação das partículas. A eficiência destes espessantes está diretamente relacionada com o seu

peso molecular e a concentração deste na formulação de uma tinta, que quando maior for, mais capacidade terá para aumentar a viscosidade [8].

Os espessantes associativos utilizam polímeros solúveis em água, mas estes contrariamente ao espessamento de exclusão não absorvem a água. Em vez disso, os polímeros contêm um grupo hidrofóbico que interagem uns com os outros e com as partículas de latex presentes na formulação de forma a criar uma rede tridimensional. O espessamento resulta a partir desta ligação que restringe o movimento das partículas de latex [8].

Posto isto, apresenta-se na Tabela 2.3 a função de cada componente de forma resumida.

**Tabela 2.3 - Funções dos vários componentes da tinta [3]**

<b>Componente</b>	<b>Função</b>
<b>Pigmentos</b>	Dar cor e opacidade
<b>Resina</b>	Estabelece a ligação entre a tinta e o substrato
<b>Solvente</b>	Regula a viscosidade da tinta
<b>Cargas</b>	Enchimento e baixar o preço da tinta
<b>Aditivos</b>	Variadas, podendo ser espessantes, secantes, anti-pele, anti-sedimento, fungicidas

## 2.3 Parâmetros de formulação

### 2.3.1 PVC e CPVC

A proporção entre o pigmento e o veículo numa tinta é de grande importância pois irá afetar varias características desta. Entre elas o brilho, a permeabilidade, opacidade, resistência à corrosão entre outras como se irá ver através da Figura 2.4.

Dois parâmetros que permite ver esta relação é o PVC (concentração de pigmento em volume) e o CPVC (concentração volumétrica de pigmentos crítico) [9].

O PVC é a razão entre o volume de pigmentos e outras partículas sólidas numa tinta e o volume total de matéria não volátil e calcula-se pela seguinte expressão [10]:

$$PVC[\%] = \frac{\sum \text{volume de pigmentos} + \sum \text{volume de cargas}}{\sum \text{volume pigmentos} + \sum \text{volume cargas} + \sum \text{volume ligante}} * 100 \quad \text{Equação 2.1}$$

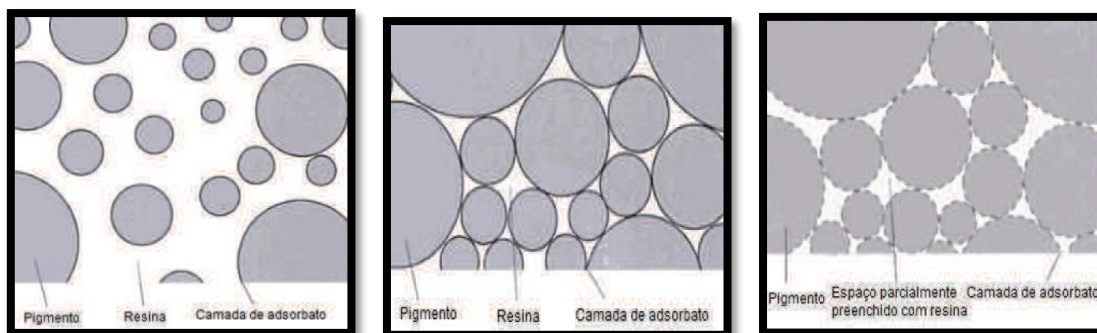
O CPVC é definido como a concentração de pigmento em volume para o nível de pigmentação em que existe a quantidade exata de veículo para preencher os espaços deixados livres entre as partículas de pigmento. Acima do CPVC não existe

resina suficiente para preencher esses espaços e a porosidade da película aumenta significativamente [2], [9] e [10].

$$CPVC(\%) = \frac{100\%}{1 + \frac{\rho_{Pigmentos}}{\rho_{resinas}} * \frac{AO}{100}} \quad \text{Equação 2.2}$$

AO – valor de absorção de óleo do pigmento

À medida que o PVC aumenta, o número de partículas que estão separadas por uma distância inferior a metade do comprimento de onda da luz, é cada vez maior, o que significa que a difração da luz que efetivamente se obtém é inferior à que se podia esperar para a quantidade de pigmento que se está a usar. Quando se atinge o CPVC todos os interstícios entre as partículas de pigmento estão preenchidos com polímero e a quantidade existente de polímero é a que é exatamente necessária. Este PVC é característico de tintas mate. Quanto maior for a diferença do PVC com que formulamos para o CPVC, maior o número de interstícios preenchidos com ar e maior a opacidade que se obtém. Ou seja, com valores de PVC baixos, as partículas de pigmento isoladas com as respetivas camadas adsorvidas, que não estão em contacto uma com as outras, estão intercaladas no filme de ligante. Desta forma as propriedades da resina são predominantes. A porosidade do filme é diminuta e o brilho aumenta. A Figura 2.3 mostra as diferenças morfológicas de uma tinta com diferentes PVC [2], [10] e [11].



**Figura 2.3 – Aparência morfológica de uma tinta com diferentes valores de PVC. Na esquerda está representada uma tinta com um PVC abaixo do CPVC. No meio uma tinta com o PVC igual ao CPVC. E à direita um PVC superior ao CPVC [adaptada de [10]].**

Na Figura 2.4 encontra-se um gráfico que mostra como a porosidade e a corrosão evoluem consoante a razão PVC/CPVC, que serviu de base para a razão a formulação base.

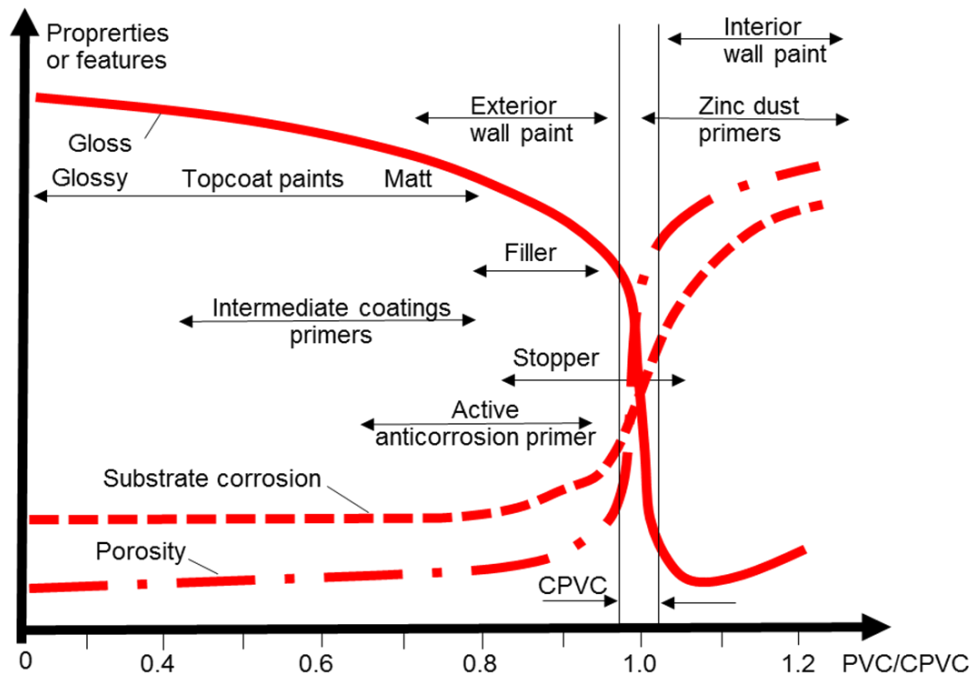


Figura 2.4 - Corrosão vs porosidade vs PVC/CPVC [10]

### 2.3.2 Grau de dispersão do pigmento

As partículas sólidas representam um dos componentes mais importantes da tinta, visto que no fim da secagem é o que vai perdurar na superfície. Os pigmentos usados são pigmentos secos e este tipo de pigmentos usualmente são feitos de aglomerados ou em alguns casos de agregados. O objetivo é tornar o máximo possível em partículas primárias, tamanho o menor possível, onde as propriedades desejáveis são ótimas. Na Figura 2.5 podemos observar a diferença entre estes tipos de partículas. [6]



Figura 2.5-Diferentes estados de agregação das partículas sólidas [6]

## 2.4 Esquemas de pintura

Um esquema de pintura é um conjunto de demãos de tinta depositados sobre um dado suporte, com um determinado conjunto de tintas com espessura pré-definida. A primeira classificação que se faz entre as várias tintas é quanto à sua composição [12]

- Base aquosa
- Base solvente
- Isentas de solvente

Na base aquosa a resina está dispersa em água. A película forma-se e endurece por evaporação da água e por coalescência do ligante disperso. Cada um pode ser dividido em duas categorias consoante o modo de secagem/cura (reversível ou irreversível) e depois subdivididas pelo tipo e mecanismo de cura.

O sistema de pinturas reversível seca com a evaporação dos solventes presentes no filme, sem nenhuma alteração de forma. A pintura é reversível porque esta pode ser redissolvida no solvente original. Copolímeros de cloreto de vinilo e polímeros acrílicos são exemplos destes sistemas [12].

No caso dos sistemas de pintura irreversíveis a película seca inicialmente pela evaporação dos solventes (caso existam) e de seguida por reação química ou por coalescência (em algumas tintas de base aquosa). Como o próprio nome diz, este sistema é impossível de voltar a ser dissolvida no solvente original e voltar a ser aplicada. Existe três mecanismos [12]:

- Tintas de secagem por oxidação ao ar
- Tintas de cura por reação química
- Tintas de secagem por reação com a humidade

Na secagem por oxidação ao ar, como o próprio nome diz, a película seca por evaporação dos solventes e que de seguida reage por reação com o oxigénio do ar. Algumas resinas típicas deste tipo de secagem são alquídicas, ésteres epoxídicos e uretano-alquídicos [2] e [12].

Nas tintas de cura por reação química consiste num componente base e num componente endurecedor. A mistura de dois componentes tem um tempo de vida útil limitado. As bases geralmente são polímeros contendo grupos epoxídicos que reagem endurecedores mais vulgarmente usados são as poliaminas e poliamidas. As poli aminas geralmente originam películas com maior resistência química e as poliamidas são mais adequadas a primários devido às suas boas propriedades molhantes. Existe também bases que são polímeros com grupo hidroxilo livres que reagem com endurecedores isocianatos, que de uso mais frequente são os poliisocianatos aromáticos

ou alifáticos. Os alifáticos possuem excelentes propriedades de retenção de brilho e cor (quando combinados com bases adequadas), enquanto os aromáticos originam secagens mais rápidas, mas são menos adequados para exposição exterior pela sua tendência a faringar e alterar de cor mais rapidamente [2] e [12].

Por último, nas tintas que secam por reação com a humidade do ar, como o próprio diz, seca por evaporação do solvente e cura quimicamente por reação com a água presente no ar. Exemplos destes sistemas são poliuretano, de 1 componente, e silicato de etilo (2 componentes) [2] e [12].

## 2.5 Corrosão

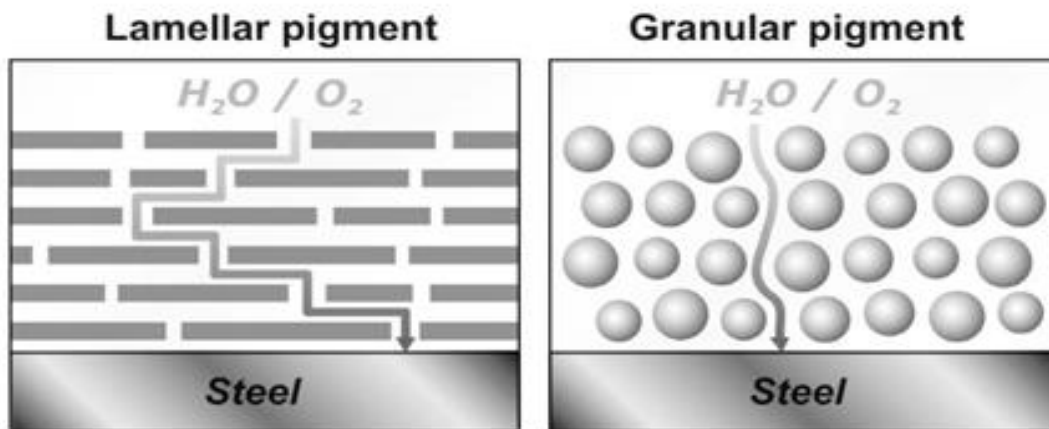
A corrosão entende-se como a alteração do material ao longo do tempo, advindo de combinações com substâncias presentes no meio ambiente, citando a definição de corrosão presente na norma DIN 50900 “ Corrosão é a reação de um material com algo na sua vizinhança que provoca uma alteração mensurável e pode levar a uma perda no comportamento esperado do material ou de instalações em que está incluído” [13].

A corrosão é um tema de extrema importância a nível global, pois tem um papel bastante ativo no que diz respeito ao desenvolvimento e prosperidade de vários setores industriais e ainda acarreta uma responsabilidade determinante na segurança das infraestruturas do quotidiano de todos nós. Estima-se que em todo o planeta o custo da corrosão atinge os 2,24 biliões de euros, que representa aproximadamente 3,4% do PIB mundial (2013), valores que representam maioritariamente a substituição de material corroído (5 toneladas de aço é danificado no mundo devido à corrosão, representando 40% do aço produzido globalmente) e perdas de produtividade. Contudo, estes valores podiam ser inferiores se fossem adotadas práticas de controlo de corrosão, estimando uma poupança de uma quantia entre 375 e 875 mil milhões de euros [14]. O uso de uma tinta anticorrosiva é um dos meios mais importantes para garantir a longevidade de uma infraestrutura. Destaca-se principalmente pela a sua facilidade de aplicação às diversas circunstâncias e também por ter um benefício-custo bastante alto. Contudo, aplicado sem uma devida preparação da superfície, a proteção diminui severamente [2] e [15].

Para evitar que os vários tipos de corrosão possam acontecer existe 3 principais tipos de proteção que são [7] e [16]:

- ✓ Barreira
- ✓ Catódica
- ✓ Inibição

Na proteção barreira, o objetivo é impedir a difusão da humidade e do oxigénio, ou seja, diminuir a permeabilidade e do oxigénio, ou aumentar significativamente a distância entre a superfície do filme da tinta e a superfície metálica. Na formulação de uma tinta, esta proteção é geralmente feita pela introdução de cargas lamelares, pigmentos de alumínio e/ou óxido de ferro micáceo. Além de ajudarem na proteção anticorrosiva melhoram a resistência mecânica dos filmes das tintas e a resistência aos raios UV [2] e [16]. Na Figura 2.6 pode-se verificar a facilidade da difusidade em pigmentos granulares enquanto em pigmentos lamelares a difusão é dificultada.



**Figura 2.6 – Diferença da difusidade da água e do oxigénio em diferentes geometrias de pigmento [16]**

Na proteção catódica usa-se principalmente substâncias como Zinco e o Magnésio. De um modo geral, pode-se dizer que quando se tem a presença de dois metais o ânodo será o metal mais ativo na série galvânica ( Figura 2.7). Quanto menor for o potencial de uma substância, mais fácil é de oxidar. Quando o aço está em contacto com o zinco, o aço passa a cátodo e o zinco a ânodo pelo que é o zinco que se corrói e o aço fica protegido. Existe também a proteção catódica por corrente impressa ou forçada, que assenta no mesmo princípio de injeção de eletrões. Esta técnica protege as peças em ambientes severos, sem aplicar sobre elas qualquer tipo de revestimento, sendo aplicada a navios, oleodutos, redes de água etc. [17].

Magnesium	Active
Zinc	
Aluminum	
Mild steel	
Lead	
Tin	
Nickel (active)	
Brass	
Copper	
Nickel (passive)	
410 Stainless	
Titanium	
304 Stainless	
Silver	
Gold	
Noble	Platinum

Figura 2.7 Série eletromotriz de metais em água no mar [16]

Na proteção por inibição, a estratégia passa pela introdução de pigmentos anticorrosivos que intervêm no processo de corrosão devido fundamentalmente à sua atividade química ou eletroquímica. Estes pigmentos anticorrosivos atuam na reação catódica, captando os elétrons livres gerados pela reação anódica. Estes também possibilitam a neutralização de substâncias ácidas existentes, diminuindo o potencial de corrosão. Os pigmentos ainda podem ter uma função de passivação, que é a formação de uma película muito fina que irá impedir a passagem de íons metálicos para a solução, impedindo assim a reação anódica. A estratégia mais eficaz neste campo de aplicação passa pela combinação de um inibidor de corrosão orgânico e um inorgânico (pigmento) aumentando o tempo de vida do substrato. O mecanismo encontra-se descrito pela Figura 2.8 .

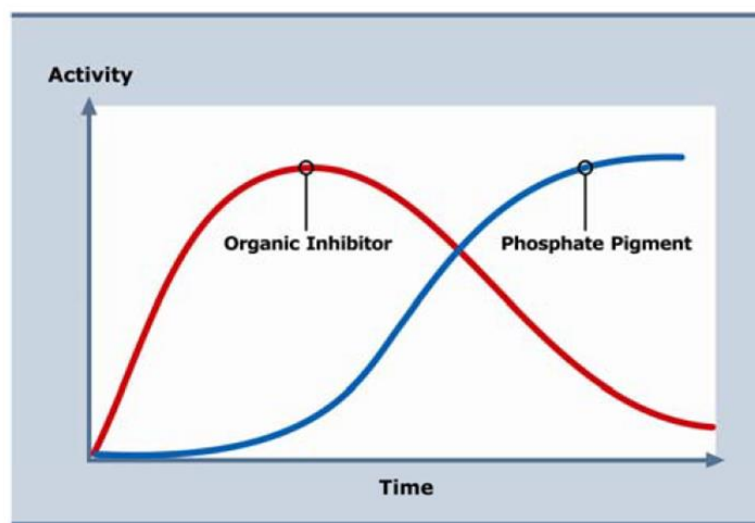


Figura 2.8 Sinergia de 2 inibidores de corrosão, 1 orgânico e 1 inorgânico (pigmento) adaptado de [10]



Categoria de corrosividade	Ambiente Típico em clima temperado	
	Exterior	Interior
<b>C4</b> <b>(alta)</b>	Áreas industriais e áreas costeiras com elevada salinidade	Indústrias químicas, piscinas, estaleiros navais
<b>C5-I</b> <b>(muito alta – Industrial)</b>	Áreas industriais com alta humidade e atmosfera agressiva	Edifícios e áreas com condensação quase permanente e com alta poluição
<b>C5-M</b> <b>(muito alta – Marinha)</b>	Áreas costeiras e “ <i>offshore</i> ” com alta salinidade	Edifícios e áreas com condensação quase permanente e com alta poluição

De acordo com a categoria de corrosividade de um dado ambiente e gama de durabilidade expectável associa-se um número de horas que o revestimento aguenta no ensaio de nevoeiro salino. No anexo A1 encontra-se a correspondência do número de horas que o ensaio resiste no teste de nevoeiro salino de acordo com a categoria de corrosividade.

Considera-se que um revestimento resiste um determinado número de horas quando cumpre com os requisitos pré-estabelecidos na norma ISO 9227. À medida que o ensaio decorre é necessário fazer uma avaliação, com base na ISO 4628 “Avaliação da degradação do revestimento” cujo o foco da avaliação centra-se nos seguintes aspectos [18] e [19]:

- Empolamento
- Corrosão
- Fissuração
- Exfoliação
- Adesão

No teste de nevoeiro salino, um revestimento é categorizado pelo número de horas máximo em que mantém uma classificação de 0 nos problemas acima referidos. Uma classificação de 0 significa que não apresenta nenhum defeito.

## 2.6 Tinta DTM (*Direct To Metal*)

Um dos problemas no mundo das tintas é ter uma tinta que em simultâneo é capaz de responder às adversidades do ambiente, mantendo as suas propriedades e

ao mesmo tempo minimizar o impacto que terá no ambiente. Tentando conjugar estes 2 requisitos pensou-se em aplicar resinas aquosas a metais, que são mais protetoras do ambiente comparativamente aos sistemas de solventes utilizados. Mas sendo o substrato de metal apresenta várias barreiras à utilização destas resinas aquosas [7], [15] e [20]:

- A água presente na resina leva a formação de ferrugem aquando da aplicação, denominado por *flash rusting*.
- O uso de surfactantes (também designado por substâncias tensioativas (estas substâncias facilitam a pintura, isto porque ao diminuir a tensão superficial, quer seja para estabilizar a resina quer seja para uma melhor aplicabilidade da mesma)), facilita a penetração da água na tinta e por sua vez facilita o contacto da água com o substrato, propiciando a oxidação do substrato, degradando o material.
- Os pigmentos anti-corrosivos existentes no mercado pouco foram estudados para utilização com resinas aquosas e por isso nem todos os pigmentos têm possibilidade de serem introduzidos na fórmula, pois podem não ser solúveis ou compatíveis.

Assim uma tinta DTM geralmente caracteriza-se pela aplicação de uma camada de tinta (podendo ser aplicada mais) a um substrato de metal sem um primário para promover a adesão e a proteção anticorrosiva. Por isso, uma tinta DTM tem que encontrar um balanço entre as propriedades expectáveis para proteger um metal, que inclui resistência à corrosão, adesão, resistência química, resistência UV e dureza. Muitas das resinas estireno-acrílicas usadas nas tintas DTM apresentam resistências médias no nevoeiro salino compreendidas entre 24 e 300 horas. Algumas mais especializadas conseguiram superar as 500 horas [7]. Segundo Kristen Wrede, escreveu na “*European Coating Journal*” que os DTM apresentam um custo-eficiência na área de corrosão maior que outro qualquer sistema de pintura, para ambientes de corrosão moderados, apresentando maior fragilidades em ambientes de corrosão severos [15].



### 3 Descrição experimental

#### 3.1 Aderência

O objetivo deste teste é verificar a aderência de películas de tintas pelo método da quadrícula, que consiste em efetuar dois cortes perpendiculares entre si, com um cortante múltiplo (Figura 3.1), formando um quadrado na película, com cerca de 2 cm de comprimento. O passo seguinte consiste em colocar por cima dessa área, fita adesiva, arrancar e verificar se arrasta consigo as quadrículas do substrato. Avalia-se os resultados conforme a ISO 2409:2013 “Teste de corte cruzado”. No anexo A2 encontra-se um quadro resumo de como avaliar o aspeto da quadrícula [21].



Figura 3.1 - Instrumento de corte utilizado para realizar o teste das aderências

#### 3.2 Dureza pendular

A dureza é uma propriedade característica de um material sólido, que demonstra a sua resistência quando sujeito a deformações permanentes e está diretamente relacionada com a força de ligação dos átomos [17]

A medição da dureza de uma tinta pode ser feita de várias maneiras. Neste teste usou-se por base a norma ISO 1522:2006 que é o “teste de amortecimento do pêndulo”, medindo a dureza por ressalto. O pêndulo irá apoiar sobre a tinta e irá balançar. A tinta é mais dura quanto maior for o número de oscilações do pendulo, devido ao amortecimento ser menor. Existem dois métodos diferentes, o método König e método Persoz. O método escolhido para realização deste teste foi o Persoz em que o número de oscilações é igual ao tempo em segundos e é adequado a revestimentos mais moles. Neste ensaio o suporte tem que ser rígido e, por isso, usou-se vidro e tem que se garantir que a espessura seca do filme é superior a 30  $\mu\text{m}$  para garantir que a medição feita é da película. Na Figura 3.2 pode-se observar o durómetro usado [22].



Figura 3.2 - Durómetro de pêndulo Braive

### 3.3 Ensaio de queda de uma massa

O objetivo deste teste é quantificar a dureza do esquema através da perfuração do material. O teste consiste em largar um peso em cima de um substrato metálico revestido e verificar se a tinta consegue suportar a energia sem fissurar. Este método é uma adaptação da dureza de *Brinell* sendo que no método original avalia materiais com base na impressão resultante, e, neste teste, o objetivo é avaliar a capacidade de resistência do filme, verificando-se se esta fissura ou não. O teste pode ser feito com aumento gradual de massa e/ou altura, ou o inverso. Este teste está descrito na NP EN ISO 6272 “Ensaio da queda de uma massa”. O aparelho pode ser visualizado na Figura 3.3 [23].



Figura 3.3 – Impactómetro Braive modelo 1615 M2

### 3.4 Ensaio de embutimento *Erichsen*

Este teste foi realizado segundo a norma portuguesa ISO 1520 e permite avaliar a elasticidade da película através de um embutido (Figura 3.4). O teste consiste em fazer lentamente uma pressão na chapa através de uma punção, que vai subindo fazendo uma concavidade no provete. O teste finaliza quando se observar fissurações na película e regista-se a altura atingida da punção [24].



Figura 3.4 - Embutido Erichsen

### 3.5 Ensaio de dobragem com o mandril cónico

O teste da flexibilidade da tinta decorreu com o auxílio do mandril cónico (Figura 3.5) com base na ISO 6860:2006 “Ensaio de dobragem com mandril cónico”. Este ensaio visa avaliar as características plásticas do filme. Para a realização deste ensaio devem-se efetuar incisões, no revestimento, até ao substrato paralelamente ao lado menor do provete, que distam entre si 20 mm. O objetivo é que a tinta não fissure, ou se fissurar que seja com o ângulo menor possível [25].



Figura 3.5 – Mandril cónico usado nos ensaios

### 3.6 Resistência à abrasão

Este teste tem como objetivo medir a resistência à abrasão de uma tinta. O ensaio consiste em fazer passar um substrato metálico com um sistema de pintura por um determinado número de ciclos nas rodas abrasivas indicadas para estes ensaios e verificar a quantidade de massa perdida. O teste é realizado segundo a norma ASTM D4060-90 “Resistência à abrasão de um revestimento orgânico com o abrasímetro Taber”. As rodas abrasivas usadas neste teste foram a CS-17 em conjunto com pesos de 1kg em cada uma delas, num abrasímetro Taber 5131 (Figura 3.6) [26].



Figura 3.6 – Abrasímetro *Taber* 5131

### 3.7 Nevoeiro Salino

Este ensaio é realizado segundo a norma Europeia ISO 9227:2017 “Testes de corrosão em atmosferas artificiais – Testes de pulverização de sal”. Para a realização deste ensaio as placas precisam de ser revestidas, de forma a garantir que apenas o revestimento irá estar em contacto com a solução salina, para não potenciar a corrosão do lado não pintado do substrato. Nas placas também é necessário fazer uma incisão até à chapa, de modo a criar uma zona suscetível à corrosão. Este corte está previsto na norma e terá que ter 50mm de comprimento e estar a 20mm das arestas. O nevoeiro salino terá que estar em funcionamento contínuo a pulverizar no mínimo 1mL e no máximo 2 mL por hora, de uma solução  $5 \pm 1\%$ (m/m) de NaCl. A câmara utilizada para os testes encontra-se na Figura 3.7 [18].



Figura 3.7 – Câmara de nevoeiro salino (Q-FOG)

### 3.8 Determinação da resistência química a diferentes líquidos

O ensaio da determinação da resistência química a diferentes líquidos foi feito com base na norma portuguesa ISO 2812-3:2012 “Determinação da resistência aos líquidos – Método do meio absorvente”. Este teste permite avaliar o efeito de vários produtos químicos em contacto com o revestimento e avaliar os danos daí adjacentes.

Foram 4 os produtos químicos testados (acetona, ácido fosfórico, gasóleo e óleo de máquina) foram deliberadamente escolhidos com base na probabilidade de contacto em ambientes industriais e/ou pelo seu poder reativo. A experiência consiste em mergulhar um pedaço de algodão no líquido que se quer testar, colocá-lo em contacto com o revestimento durante um tempo pré-definido, que neste projeto foi de 24 horas e decorreu a uma temperatura de 23°C, e avaliar os seus defeitos. A colocação do algodão tem que distar 10mm das arestas da chapa. A zona de teste é isolada da atmosfera através da colocação de estruturas de vidro por cima do algodão [27].

### 3.9 Determinação de teor de sólidos

O teor de sólidos em massa é o produto resultante da evaporação das matérias voláteis de uma toma de tinta, realizada em condições experimentais bem definidas. Para fazer esta análise recorreu-se ao analisador de sólidos *Mettler Toledo* HB43 (Figura 3.8). A evaporação decorre durante 15 minutos a 140 °C e o instrumento calcula automaticamente o teor de sólidos com base na massa inicial e final [28].



Figura 3.8 - Analisador de sólidos Mettler Toledo HB43

### 3.10 Determinação da Temperatura Mínima de Formação de Filme

O objetivo deste método é verificar qual a temperatura mínima de filmificação (ou formação de filme (TMFF)). A TMFF indica a temperatura mínima a que deve ser aplicada uma solução para esta aderir bem ao substrato e haver uniformização das propriedades da mesma. Estuda-se assim o fenómeno da coalescência, que é a união das partículas de um polímero em emulsão, processo que conduz à secagem da tinta com formação de uma película contínua, flexível e resistente à água, com diferentes coalescentes [2] [11].

O aparelho usado para a verificação da TMFF é constituído por uma placa de cobre cromada (onde a solução é aplicada) em que uma das extremidades está associada a uma fonte fria e a outra extremidade associada a uma fonte quente. O aparelho possui um termómetro digital associado à sonda termométrica para a medida da temperatura ao longo da placa (Figura 3.9) [29].

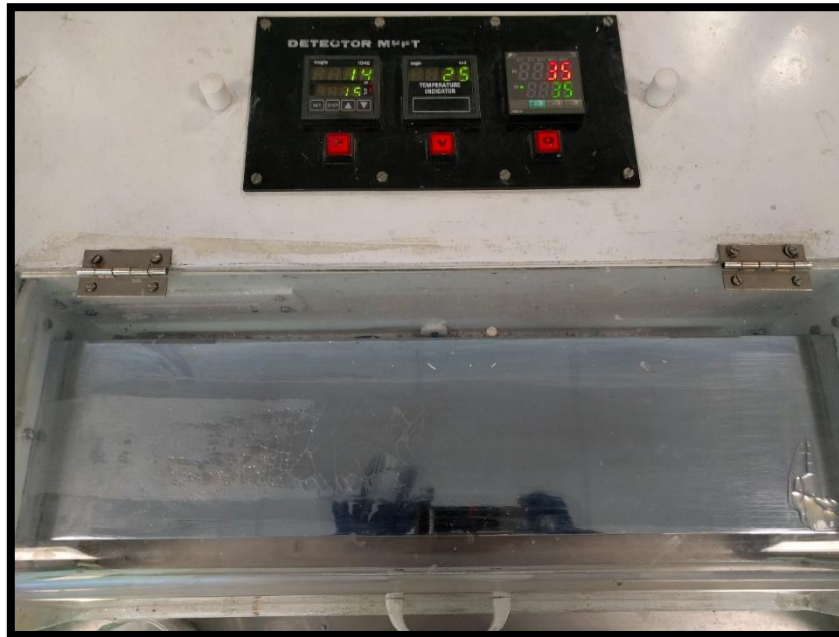


Figura 3.9- Detetor Servotrol MFFT II onde está aplicada uma resina que não filmificou uniformemente

### 3.11 Grau de dispersão do pigmento

Para controlar o tamanho das partículas tentando que fosse o mais diminuto possível recorreu-se à dispersão com moagem. Introduziu-se esferas de vidro que facilita a desaglomeração das partículas. Especificou-se um tamanho máximo das partículas que as tintas teriam que ter, que foi de  $5\ \mu\text{m}$ , que é o tamanho permitido pelos mercados mais exigentes como o mercado automóvel [6].

Para verificar se a tinta passava neste parâmetro, procedeu-se à verificação do comprimento das partículas com base na ISO 1524:2013 “Determinação da espessura de moagem”. Os testes foram realizados numa régua com escala de 0 a  $50\ \mu\text{m}$  apresentando um erro  $\pm 2\ \mu\text{m}$  (Figura 3.10). Todas as formulações testadas conseguiram cumprir o objetivo de  $5\ \mu\text{m}$  com tempos idênticos de moagem, a rondar os 15 minutos [30].



Figura 3.10 - Régua de dispersão usada para controlar as diferentes formulações

### 3.12 Medição do brilho

O método usado para a medição do brilho rege-se pela Norma Portuguesa 3631 que é feita com base na ISO 2813.

Com o brilómetro BYK micro-*Tri\_gloss*, (Figura 3.11), a medição é feita a partir de 3 ângulos diferentes em simultâneo: 20,60 e 85 graus. O ângulo de 20 graus permite uma melhor diferenciação das tintas de elevado brilho e o ângulo de 85 graus uma melhor diferenciação das tintas mate. Considera-se uma tinta de elevado brilho quando no ângulo de 60 graus se obtém um resultado superior a 70 unidades de brilho e uma tinta de baixo brilho quando a 60 graus se obtém um resultado inferior a 30 unidades de brilho [31].



Figura 3.11 – Brilómetro BYK micro-*TriGloss* utilizado para a leitura dos brilhos.

### 3.13 Viscosímetro *Stormer* e *Brookfield*

Para a medição da viscosidade, a amostra precisa de estar com uma temperatura de  $25 \pm 1$  °C. O campo de aplicação do viscosímetro de *Brookfield* (Figura 3.13) é compreendido entre 100 e os  $1,33 \times 10^7$  centipoise, já a do *Stormer* (Figura 3.13) é de 54 a 140 unidades de *Krebs*. O funcionamento do viscosímetro *Stormer* é mais simples que o do *Brookfield*, isto porque neste equipamento a tensão de corte e a taxa de corte são constantes, variando apenas a força que o motor tem que exercer para manter a velocidade da haste constante. A medição da viscosidade foi feita de acordo com a NP234 "Medição da viscosidade com o viscosímetro de *Stormer*". No viscosímetro *Brookfield* existe um conjunto de hastes em que varia a área de contacto, variando a tensão de corte para a mesma força. As hastes são seleccionadas conforme a leitura do viscosímetro [32], [33] e [34].



Figura 3.12 -Viscosímetro *Brookfield*, modelo RVDV-I Prime à esquerda e o modelo *Stormer*, modelo *Myr* VK 2000 à direita

### 3.14 Ensaio de reologia

Para os ensaios de reologia recorreu-se ao reómetro Anton Paar MCR102 (Figura 3.13) que já possui alguns programas pré-definidos. No entanto, os ensaios são personalizáveis, quer a nível de parâmetros de teste, quer a nível de mais ações. Realizou-se o teste de curva de escoamento e o teste de amplitude *sweet*, ambos recorrendo ao sistema de medição cone-prato. No teste “*flow curve*” personalizou-se o teste de forma a retirar 45 pontos com taxas de corte entre 0,001 e  $1 \times 10^4$  s<sup>-1</sup> com variação logarítmica. Para o ensaio de amplitude *sweep*, controlou-se a taxa de

deformação entre 0,04 a 100% com variação em rampa logarítmica com a frequência angular constante de  $7s^{-1}$ , fazendo a medição de 21 pontos ao longo do ensaio [32].



Figura 3.13 - Reómetro Anton Paar MCR102

### 3.15 Envelhecimento acelerado-QUV

O teste de envelhecimento acelerado foi realizado segundo a norma ISO 11507 “Exposição de revestimentos a condições atmosféricas artificiais – Exposição a lâmpadas fluorescentes UV e água”. Nesta norma existem dois métodos, um que tem condensação e outro que tem pulverização de água. O que foi aplicado foi o método A, que é o da condensação. O programa é cíclico, existem 4 h de irradiação e 4 h de condensação. É preciso ter atenção à fase do ciclo em que o programa está aquando da examinação dos revestimentos. Este pode interferir nas propriedades da tinta (absorção de água no ciclo de condensação pode ter influência). O ensaio teve duração de 1000 h e a lâmpada usada foi a UVA-340. O aparelho usado para os ensaios encontra-se na Figura 3.14 [35] e [36].



Figura 3.14 – Q-Panel Lab Products QUV/SE

### 3.16 Avaliação da cor das amostras

Para controlar as variações de cor observadas após o teste de envelhecimento artificial, recorreu-se ao espectrofotómetro Spectrum datacolor 400™ com o programa CIELAB (Figura 3.15). Este permite definir qualquer cor através de três coordenadas espaciais (Figura 3.16), onde a origem representa um ponto acromático. O eixo  $a$  representa as cores vermelho-verde e o eixo  $b$  as cores amarelo-azul. O eixo  $L$  representa a luminosidade e tem uma escala de 0 a 100 enquanto os outros dois eixos têm uma escala de -120 a +120 [37].



Figura 3.15 – Espectrofotómetro Spectrum datacolor 400™

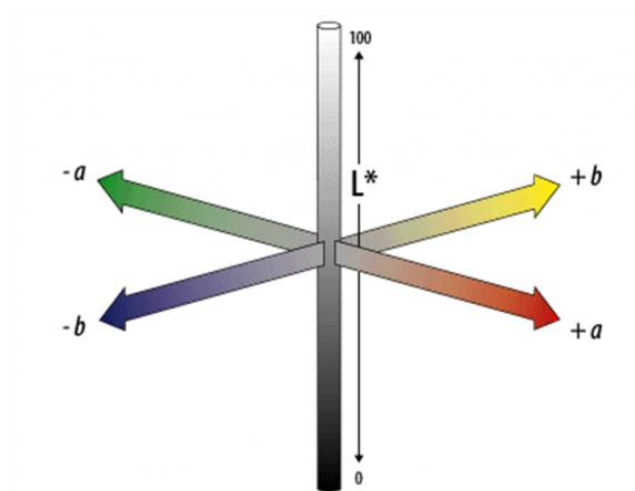


Figura 3.16 – Coordenadas CIELAB [38]

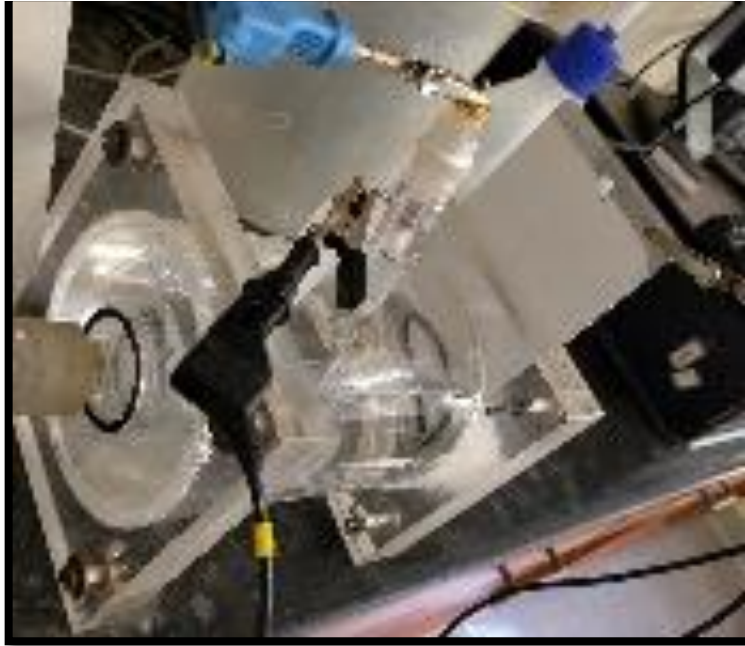
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad \text{Equação 3.1}$$

Alguns autores consideram que um  $\Delta E < 1$ , para uma mesma formulação de tinta, é uma mudança irrisória, que é um intervalo aceite para quando se vende lotes diferentes da mesma cor [37].

### 3.17 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os testes de impedância foram realizados de acordo com a Norma Iso 16773:2007 “*Paints and varnishes – Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens*”

Para a realização deste ensaio foi preciso recorrer a uma célula eletroquímica (constituída por três elétrodos: elétrodo de trabalho (ET), elétrodo referência (ER) e elétrodo auxiliar (CE). O ET consistiu na chapa com o revestimento a testar, o ER foi um elétrodo Ag/AgCl e o CE foi um elétrodo de platina. A solução de eletrólito foi uma solução de NaCl de concentração 3,5%(m/V). As medições contemplaram um tempo de relaxamento de 60 segundos de formas a estabilizar as cargas na solução de eletrólito. Em cada medição existem 50 leituras pela gama de frequência pré-definida. A gama de frequências utilizada foi de 0,1 HZ a 100kHz. A amplitude da perturbação, tal como requerido pela norma 16773 foi de 20mV. As medições foram realizadas com recurso a um potencióstato AutoLab PGSTAT128N com recurso ao *software* Nova [39].



**Figura 3.17 – Célula eletroquímica usada nos ensaios**

## 4 Resultados e discussão

De forma a facilitar a leitura dos resultados, na Figura 4.1. é apresentado um diagrama elucidativo das várias fases do projeto. Agregado a cada fase, existe um conjunto de testes realizados, que irão ser apresentados e discutidos neste capítulo.



Figura 4.1 – Sequência das fases do projeto realizado

De fase para fase são apresentados códigos de ensaio que vão mudando consoante o que está inserido na sua formulação. Para uma decifração dos ensaios encontra-se de maneira intuitiva na Figura 4.2 o modo exemplificativo de como se faz essa leitura. Atenta-se no código de ensaio R1.2.3.4, quer dizer que a formulação foi realizada com a resina 1, com o dispersante 2, com o espessante 3 e com o aditivo anticorrosivo 4 (que é o aditivo B na concentração de 2,5% (anexo A9)). A Figura 4.2 explica de forma sucinta a leitura dos números.



Figura 4.2 – Esquema representativo para a leitura dos códigos de ensaio

### 4.1 Caracterização dos sistemas de pintura atuais de base solvente

Um dos primeiros passos para iniciar o processo de investigação de uma nova tinta, é estudar como se comportam os esquemas de pintura usados presentemente para ter-se um meio de comparação.

Os esquemas de pintura testados, estão representados na Tabela 4.1. Tiveram por base a ISO12499, onde se pode esperar uma durabilidade de um esquema consoante o tipo e a espessura aplicada em cada uma das camadas.

**Tabela 4.1 – Esquemas de pintura testados [12]**

Esquema 1		ENPS (Espessura nominal da película seca)	Nº Esquema de pintura (ISO 12499)	Durabilidade expectada pela norma
Primário	Alquídico	80	A2.02	C2-M
Acabamento	Alquídico	40		
Esquema 2				
Primário	Alquídico	80	A3.02	C3-M
Acabamento	Alquídico	80		
Esquema 3				
Primário	Acrílico	80	A3.06	C3-H
Acabamento	Acrílico	120		
Esquema 4				
Primário	Epoxi	80	A4.08	C4-M
Acabamento	Poliuretano	160		
Esquema 5				
Primário	Epoxi Zinco	80	A5I.04	C5-M
Acabamento	Poliuretano	160		

Os diferentes esquemas de pintura foram aplicados em substratos próprios de acordo com o tipo de ensaio pretendido e caracterizados quanto à aderência, dureza, resistência ao impacto, embutimento, flexibilidade, resistência à abrasão, resistência ao nevoeiro salino e resistência a produtos químicos. De forma simplificada na Tabela 4.2 encontram-se os diferentes ensaios realizados, cujos resultados são apresentados nos subcapítulos seguintes.

**Tabela 4.2 - Testes efetuados aos diferentes esquemas de pintura**

Testes mecânicos	Testes químicos		Testes anticorrosivos
Aderência			Nevoeiro salino
Dureza com o durómetro de pêndulo	Resistência química a:	Gasóleo	
Resistência ao impacto		Ácido fosfórico	
Embutido		Acetona	
Dobragem com mandril cónico		Óleo de máquina	
Resistência à abrasão			

### 4.1.1 Aderência

Os resultados obtidos podem ser consultados na Tabela 4.3 e as respectivas placas na Figura 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados da apreciação da aderência pelo método da quadrícula

Esquema	Avaliação* (Média)
1	0
2	1
3	0
4	0
5	0

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

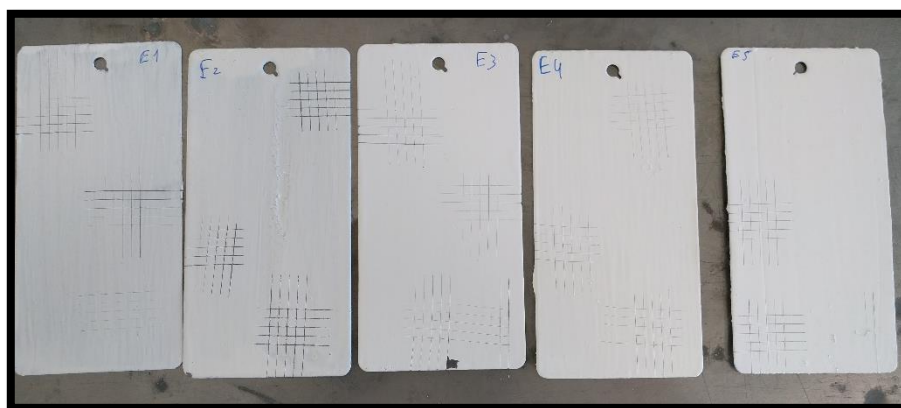


Figura 4.3- Resultados de aderência obtidos para os diferentes sistemas de pintura( Esquema 1 à esquerda em ordem crescente até ao esquema 5 à direita)

Neste teste o desejado é que a classificação atribuída seja igual a 0, ou seja que as quadrículas se mantenham intactas, não sendo retiradas com a fita cola. Quase todos os esquemas apresentaram esta classificação, à exceção do esquema 2, que obteve 1. Esta classificação indica que apenas 5% das quadrículas saíram da película, não sendo por isso considerado um exame com resultado negativo, apenas podendo-se afirmar que apresentou uma capacidade inferior de aderência relativamente aos outros esquemas testados.

Os resultados vão de encontro ao esperado, pois são esquemas amplamente desenvolvidos e testados que atualmente estão no mercado, sendo um dos requisitos fundamentais de uma tinta ter boa aderência à superfície de aplicação.

#### 4.1.2 Dureza com um durômetro de pêndulo

Os resultados encontram-se na Tabela 4.4 e as respectivas placas na Figura 4.4. É possível observar o valor obtido neste teste é igual para o esquema 1 e 2. Isto porque o esquema 1 e 2 são constituídos pelos mesmos componentes, variando apenas na espessura nominal da película seca (ENPS) de acabamento. Neste ensaio, pretende-se comparar a dureza nos diferentes esquemas e para isso têm que ter todos espessuras iguais secas, necessitando só de fazer um ensaio representativo do esquema 1 e 2 pois ambos são iguais na sua composição química.

A nível de resultados pode-se ver que existe uma grande diferença entre esquemas, separando-se em dois grupos. Os esquemas 4 e 5 apresentam durezas bastantes superiores aos outros esquemas, mostrando um grau de resistência superior à pressão no material. Sendo a dureza alta uma propriedade desejável, os esquemas 4 e 5 são os mais interessantes.

Tabela 4.4 - Dureza dos diferentes esquemas de pintura

Esquema	Oscilações (média)
1	179
2	179
3	160
4	285
5	292

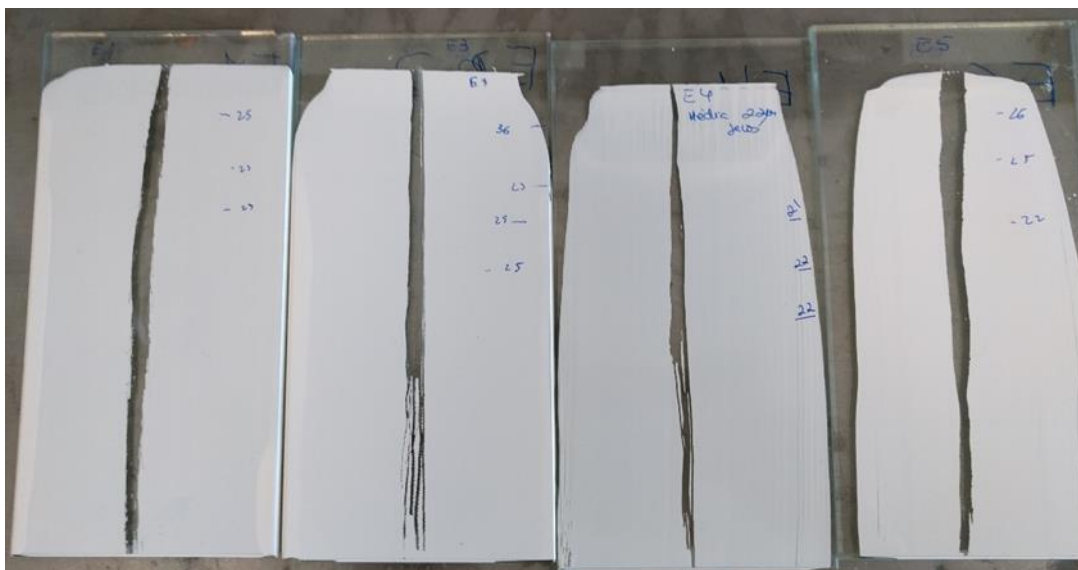


Figura 4.4 – Placas de ensaio para dureza com o pêndulo (Esquema 1 e 2 (mesmo provete) à esquerda em ordem crescente até ao esquema 5 à direita)

### 4.1.3 Resistência ao impacto

O objetivo deste teste é quantificar a dureza do esquema através da perfuração do material. O teste consiste em largar um peso em cima de um substrato metálico revestido e verificar se a tinta consegue absorver a energia sem fissurar. Este método é uma adaptação da dureza de *Brinell* sendo que no método original avalia materiais com base na impressão resultante e neste teste o objetivo é avaliar a capacidade de resistência do filme. O teste pode ser feito com aumento gradual de massa e/ou altura, ou o inverso. Este teste está descrito na NP EN ISO 6272 “Ensaio da queda de uma massa” [40].

Na Tabela 4.5 estão apresentados os resultados deste ensaio e na Figura 4.5 pode ser visualizado o estado das placas após o ensaio [40]. No anexo A3 encontra-se a equação usada para calcular a energia de impacto.

Tabela 4.5 – Resultados do ensaio de resistência ao impacto. \* Condições de ensaio máximas.

Esquema	Massa (kg)	Altura (cm)	Energia de impacto (Nm)
1	1	18	1,8
2	1	19	1,9
3	1	19	1,9
4	2*	100*	20
5	1	59	5,8

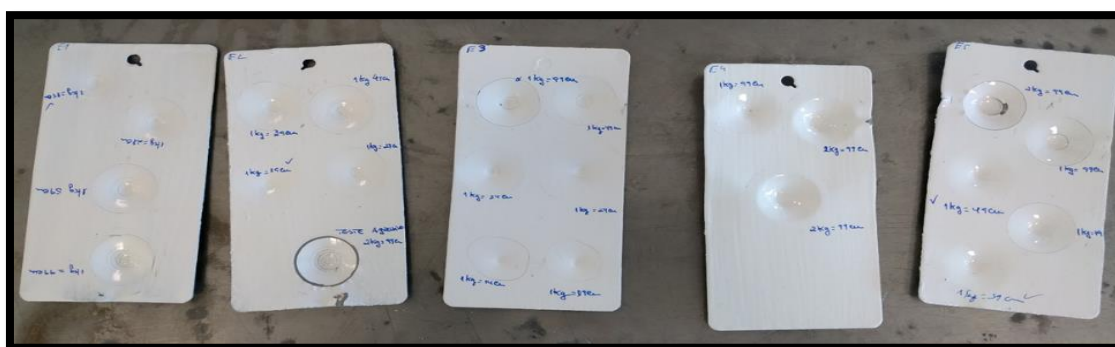


Figura 4.5 - Placas após a realização do impacto

Neste teste destacou-se o esquema 4, que aguentou a carga máxima possível no ensaio laboratorial, sem fissurar a tinta. Os sistemas 1 a 3, obtiveram valores muito semelhantes, todos eles cerca de 3x menores do esquema de pintura 5 e 11x abaixo do esquema 4. A resistência ao impacto elevada é uma propriedade desejável devido à probabilidade existente de cair materiais em cima do revestimento.

#### 4.1.4 Ensaio de embutimento

Os resultados do ensaio de embutimento encontram-se na Tabela 4.6 e as placas depois de submetidas ao teste encontram-se na Figura 4.6.

Tabela 4.6 – Resultados obtidos pelo teste de embutido

Esquema	Média das leituras (mm)
1	0,87
2	0,88
3	>1,20
4	>1,20
5	1,11

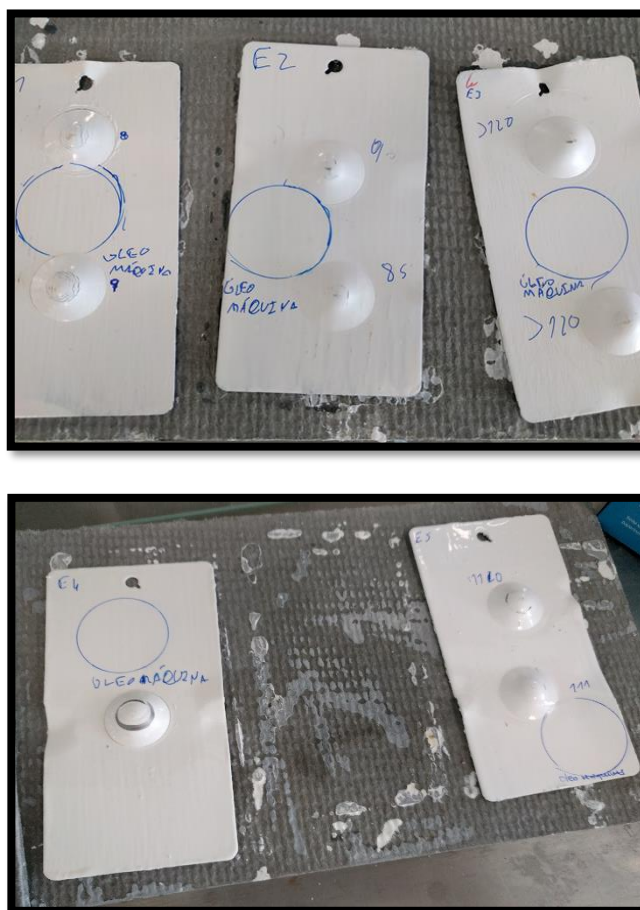


Figura 4.6 – Placas com os diferentes esquemas de pintura após o teste do embutido (Em cima os esquemas E1, E2 e E3, em baixo os esquemas E4 e E5).

Os esquemas 3 e 4 não apresentam um valor quantificado pois é acima daquele valor em que existe fissuração na placa, ou seja, cede a placa antes da película de tinta.

Todos os esquemas apresentaram relativamente bons níveis de flexibilidade da película, estando todos com valores próximos entre si.

#### 4.1.5 Flexibilidade da tinta - Dobragem com o mandril cónico

Os resultados do ensaio de dobragem com o mandril cónico encontram-se na Tabela 4.7. Na Figura 4.7 pode-se observar o estado dos provetes após os ensaios.

Tabela 4.7 – Resultado dos ensaios de dobragem com o mandril cónico

Ensaio	Resultado
1	10 cm
2	fissurou completamente
3	não fissurou
4	não fissurou
5	não fissurou

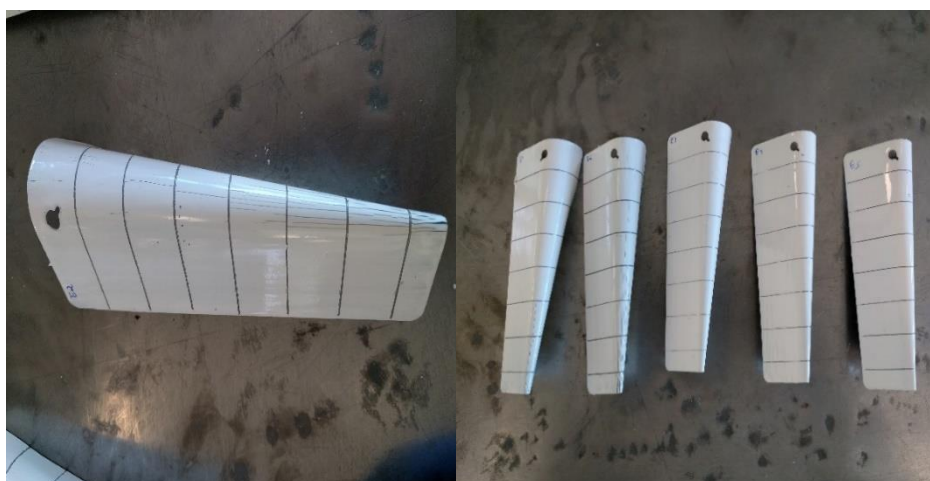


Figura 4.7 – À esquerda o provete do esquema 2 onde se pode verificar as fissurações por toda a superfície e à direita o todos os provetes dos esquemas.

Pela Tabela 4.7 pode-se verificar que os esquemas 3,4 e 5 são dotados de grande elasticidade não fissurando. Os esquemas 1 e 2 não resistiram ao teste e acabaram por fissurar. Ambos os esquemas são feitos pelo mesmo monómero, diferenciando-se apenas nas espessuras secas. Aquele que apresentava maior espessura seca foi o que fissurou completamente, enquanto no esquema 1 fissurou aos 10 cm (as placas possuem um comprimento total de 15,5 cm). Contudo, não se pode afirmar que fissurou porque apresentava espessuras secas de filme elevadas porque todos os outros esquemas tinham espessuras mais elevadas que estes dois sistemas e não fissuraram. A conclusão que se pode retirar é que a flexibilidade depende da

composição química do filme e também, numa importância relativa menor, da espessura seca, que quanto maior for, mais tendência terá para fissurar.

#### 4.1.6 Resistência à abrasão

Os resultados encontram-se na Tabela 4.8 e os provetes depois do ensaio realizados encontram-se na Figura 4.8.

Tabela 4.8 - Resultados do ensaio da determinação à resistência à abrasão.

Sistema de pintura	Massa perdida após 1000 ciclos (g)
1	0,515
2	0,243
3	0,365
4	0,095
5	0,087

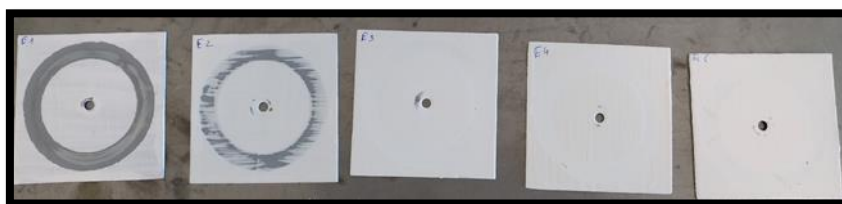


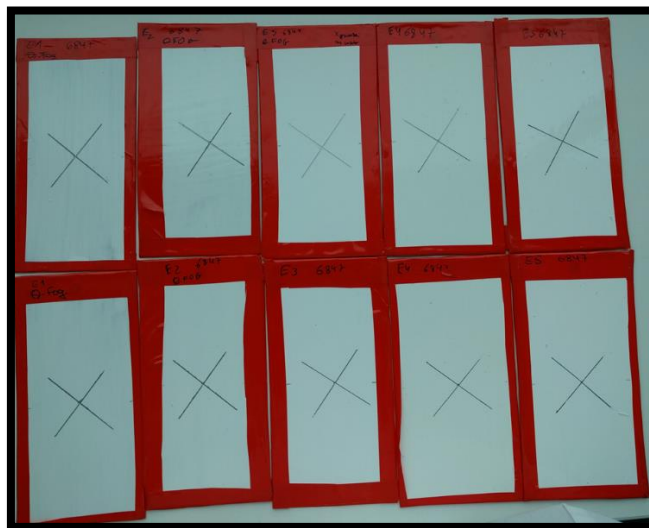
Figura 4.8 - Os substratos no fim do ensaio de abrasão (em ordem crescente estão o esquema 1 à esquerda da imagem e o esquema 5 à direita da imagem).

Neste ensaio observou-se nitidamente diferenças entre os esquemas de pintura. O esquema 1 revelou ser bastante fraco neste teste tendo todo o revestimento saído da placa (como se pode verificar pela Figura 4.8), começando assim a fazer abrasão não ao revestimento, mas sim à placa. Isso reflete-se na massa perdida que foi o que perdeu mais massa. O esquema de pintura 2 perdeu menos massa que o esquema 3, mas pela observação visual verifica-se que este revestimento começou a ter falhas e daí a começar a ver-se o primário, o que é grave pois facilita bastante o processo de corrosão, comprometendo a estrutura. O esquema 3 foi o segundo esquema que perdeu mais massa sendo por isso uns dos piores deste lote neste parâmetro. Comparativamente ao esquema 2, visualmente parece não ter tido um desempenho inferior, apesar de terem ficado bem patente as marcas de desgaste provocadas pelas rodas abrasivas, mas efetivamente este esquema perdeu mais massa que o esquema 2.

Os esquemas 4 e 5 demonstraram grande capacidade de resistência à abrasão, sendo os que perderam menos massa e a nível visual é quase impercetível a marca das rodas abrasivas.

#### 4.1.7 Comportamento à exposição do nevoeiro salino

Na Figura 4.9 encontram-se os diferentes esquemas, em duplicado, antes de se iniciar o ensaio de nevoeiro salino.



**Figura 4.9 – Placas de ensaio revestidas antes de entrarem no nevoeiro salino.**

Este ensaio implica a inspeção visual sistemática, sendo necessário fazer um acompanhamento ao longo da duração do ensaio. Para isso, foram realizadas várias leituras, com intuito de avaliar os diferentes esquemas quanto a possíveis alterações que estes tivessem, desde empolamentos, fissurações, corrosão no risco, etc. De acordo com o tempo que as placas aguentaram sem alterações foi atribuído uma classificação que se encontra na Tabela 4.9, de acordo com a norma ISO 12944.

**Tabela 4.9 - Resultados dos ensaios no nevoeiro salino de acordo com a ISO 12944**

<b>Esquema de pintura</b>	<b>Classificação</b>
<b>E1</b>	C3 – Alto   C4- Médio
<b>E2</b>	C4 – Alto   C5 - Médio
<b>E3</b>	C3 – Médio   C4 - Baixo
<b>E4</b>	C4 – Alto   C5 - Médio
<b>E5</b>	C4 – Alto   C5 - Médio

Analisando os resultados obtidos, verifica-se globalmente que os sistemas de pintura que têm na sua formulação zinco destacam-se, pois resistiram muito mais que os outros sistemas, ficando uma classificação abaixo da máxima permitida pela norma. O esquema 2 também atingiu a mesma classificação, mas não com tanta distinção do esquema 4 e 5, tendo reprovado na primeira leitura efetuada após as 720 horas, número de horas necessárias para atingir a classificação C4-Alto.

Analisando cada sistema individualmente e começando pelos sistemas alquídicos (E1 e E2), as suas resistências superaram o que era esperado pela norma ISO 12944 (C2-M e C3-M respectivamente). A comparação destes dois sistemas permite verificar que a espessura presente no revestimento tem influência ativa na proteção anticorrosiva. Apesar de estarem em categorias diferentes de proteção corrosiva, o intervalo de horas que as separam não é muito grande. O esquema 1 não passou no teste devido à corrosão apresentada no risco e o esquema 2 por apresentar fissurações no revestimento. Ambos os esquemas podem ser observados nas Figura 4.10 e Figura 4.11 na altura da sua reprovação.



Figura 4.10 - Esquema 1 à frente e esquema 2 atrás, às 668 horas. Esquema 1 reprovado pelo excesso de corrosão no risco.



Figura 4.11 - Esquema 2 às 808 horas de ensaio, apresentando uma fissuração próxima da linha de corte.

Quanto ao esquema 3, este foi o que apresentou uma menor resistência à corrosão, tendo a classificação mais baixa do ensaio. Ficou abaixo do número de horas expectáveis pela norma ISO 12944, tendo reprovado na leitura das 468 horas, horas

antes de atingir as 480, que lhe permitiria uma outra classificação. O motivo de reprovação desde esquema foi o empolamento bastante visível como se pode constatar pela Figura 4.12.



**Figura 4.12 - Esquema 3 às 468 horas, ambas as placas apresentam empolamento.**

O esquema 4 e o esquema 5 foram os que resistiram mais tempo neste teste. Ficaram a poucas horas de atingir o nível máximo estabelecido na norma que são as 1440 horas. O esquema 4 não passou nos critérios de corrosão no risco e o esquema 5 começou a apresentar empolamentos na zona de corte, tendo ambos reprovado na leitura de 1250 horas.

A Figura 4.13 mostra os diferentes aspetos visuais dos diferentes esquemas ao fim de 1250 horas, onde se vê nitidamente o estado de degradação do esquema 3 e no lado oposto o esquema 5, porém reprovado segundo os critérios estabelecidos na norma ISO 4268.



Figura 4.13 - Esquemas ao fim de 1250 horas de nevoeiro salino (Esquemas em ordem crescente, estando o esquema 1 à esquerda da imagem (em cima e em baixo(provetes duplicados)) e à direita da imagem o esquema 5).

#### 4.1.8 Determinação da resistência aos líquidos

Na Tabela 4.10 podem ser observadas as alterações sofridas de cada esquema com os diferentes produtos de ensaio para a determinação da resistência aos líquidos; na Tabela 4.11 são apresentadas as intensidades com que ocorreram segundo a norma ISSO 4628.

Tabela 4.10 - Resultados obtidos da determinação da resistência aos líquidos para os diferentes esquemas de pintura existentes.

Sistema de pintura\Substância utilizada	Ácido fosfórico	Acetona	Gasóleo	Óleo máquina
1	Amareleceu a pintura	Enrugou	Nenhum efeito visível	Amareleceu
2	Amareleceu a pintura	Enrugou	Nenhum efeito visível	Amareleceu
3	Perdeu brilho	Dissolveu	Nenhum efeito visível	Nenhum efeito visível
4	Perdeu brilho, esbranquiçou	Empolou	Nenhum efeito visível	Nenhum efeito visível
5	Nenhum efeito visível	Nenhum efeito visível	Nenhum efeito visível	Nenhum efeito visível

**Tabela 4.11 - Classificação da intensidade das alterações observadas nos esquemas de pintura de acordo com a ISO 4628.**

Sistema de pintura\Substância utilizada	Ácido fosfórico	Acetona	Gasóleo	Óleo máquina
1	2	5	0	1
2	2	5	0	1
3	2	5	0	0
4	1	4	0	0
5	0	0	0	0

Pelos resultados obtidos destaca-se claramente o sistema de pintura 5, que foi o único inerte perante os diferentes produtos de ensaio sendo uma característica bastante importante quando o revestimento é aplicado em contexto laboratorial.

O gasóleo foi a única substância que não alterou o revestimento de nenhum esquema.

O óleo de máquina apenas afetou os sistemas alquídicos (esquemas 1 e 2), fazendo com que o revestimento alterasse de cor, amarelecendo-o.

A acetona foi o químico mais agressivo em teste, fazendo reagir com grande intensidade, à exceção do sistema 5. Nos esquemas 1 e 2, a acetona fez com que a tinta se enrugasse; no esquema 3, o revestimento diminui de espessura, sendo dissolvida a área de exposição; no esquema 4, observou-se um empolamento do revestimento.

O ácido fosfórico atacou com relativa baixa intensidade, mas suficientemente perceptível os esquemas 1,2 e 3 mas também atacou o sistema 4, mas com uma ligeira intensidade. Este produto provocou uma perda de brilho nestes esquemas, sendo que nos sistemas alquídicos eles amareleceram e no sistema acrílico ele esbranquiçou, ficando um pouco baço.

Na Figura 4.14 encontram-se os provetes após a determinação da resistência aos líquidos (ácido fosfórico, acetona e gasóleo) que mostram nitidamente a forma de que os diferentes produtos interagiram com os esquemas.

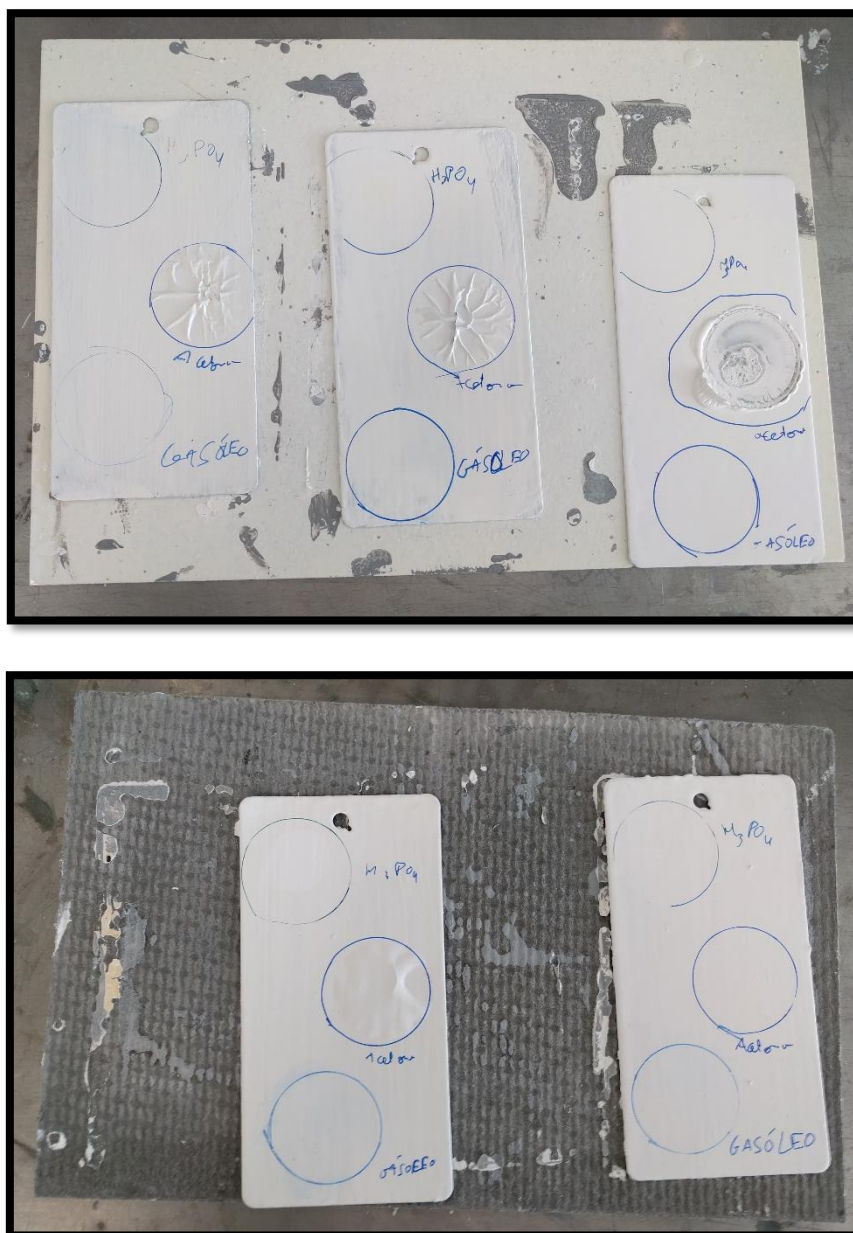


Figura 4.14 – Provetes após a determinação de resistência aos diferentes líquidos. Na figura de cima encontram-se os esquemas 1,2 e 3 e na figura de baixo os esquemas 4 e 5.

## 4.2 Seleção e caracterização das resinas

Um dos constituintes mais importantes, se não mesmo o mais importante, de uma tinta é a resina. Toda a tinta é formulada com base no tipo de resina utilizada.

Para atingir o objetivo proposto neste trabalho realizou-se previamente uma pré-seleção de resinas aquosas passíveis de ser usadas numa tinta DTM anticorrosiva, junto dos fornecedores da Barbot SA. Optou-se por avançar para testes com 5 resinas, com base no preço e também da disponibilidade e tempo de entrega dos diferentes produtos. As especificações técnicas das várias resinas podem consultadas no anexo A4.

#### 4.2.1 Determinação do teor de sólidos

O objetivo deste teste era verificar se existia discrepância entre os valores encontrados nas fichas técnicas das resinas e o valor determinado experimentalmente, pois iriam ser uma parte fundamental no processo de formulação de uma tinta. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Teor de sólidos em peso das diferentes resinas.

<b>Resinas</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>
<b>%(m/m) sólidos experimentais</b>	41,68	45,62	40,29	51,21	46,37
<b>%(m/m) sólidos Ficha técnica</b>	42,0	45,0	39-41	50	46-48

Observando os valores experimentais obtidos verifica-se que vão de encontro à informação que consta nas fichas técnicas e por isso o valor de percentagem de sólidos de cada resina que consta nas fichas técnicas é que irá ser usado para futuros cálculos.

#### 4.2.2 Temperatura Mínima de Formação de Filme (TMFF)

As resinas precisam de um agente que lhes permita que a formação de filme ocorra uniformemente e também a transparência do mesmo. Esta depende da temperatura do substrato e, na maioria dos casos, estando a temperatura ambiente, a filmificação não ocorre de forma correta. A Figura 4.15 mostra as aplicações das 5 resinas escolhidas para o desenvolvimento do projeto, sem qualquer adição de coalescente, aplicadas à temperatura ambiente. É bastante perceptível a não filmificação de forma uniforme e a não transparência de todas elas.

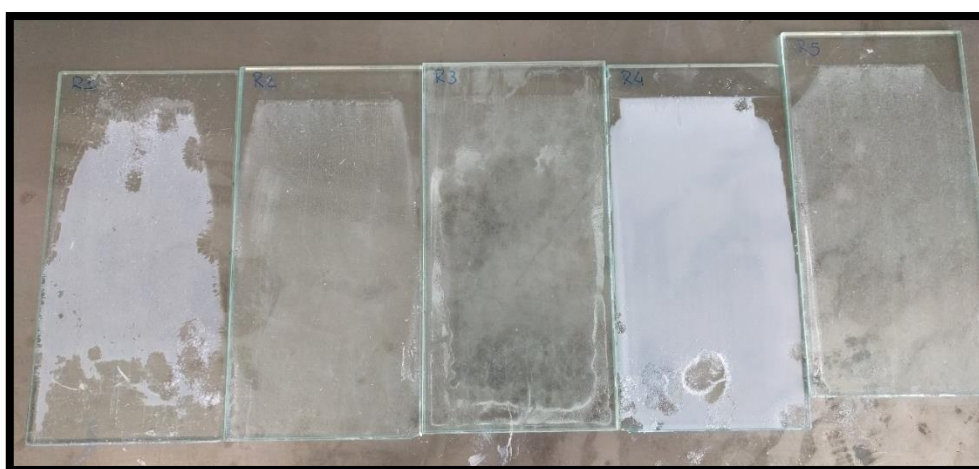


Figura 4.15 - Aplicação das resinas sem qualquer coalescente (Resina 1 à esquerda em ordem crescente até a Resina 5 à direita da imagem)

Antes de se proceder à escolha dos diferentes coalescentes para serem testados nas diferentes resinas, foram realizados ensaios de determinação da temperatura mínima de formação de filme (TMFF) de cada resina, com o intuito de verificar se os valores nas fichas técnicas estariam em concordância com os resultados obtidos experimentalmente. Os resultados podem ser consultados na Tabela 4.13.

**Tabela 4.13 – Temperatura mínima de formação de filme (TMFF) experimental vs da ficha técnica.**

Resina	TMFF(°C) experimental	TMFF(°C) ficha técnica
1	40	34
2	25	24
3	28	-
4	56	52
5	27	16

Analisando a Tabela 4.13 verifica-se que todas as resinas apresentaram uma TMFF experimental mais alta que a apresentada na ficha técnica. Após estes resultados foi necessário confirmar a exatidão das leituras para poder despistar uma eventual descalibração da sonda termométrica, para isso, recorreu-se a um termopar de contacto que validou os valores de leitura do aparelho. O valor deste parâmetro é importante para a formulação de uma tinta. O coalescente tem como função fazer diminuir o valor deste parâmetro para 0°C que é a temperatura proposta neste trabalho. A quantidade de coalescente poderá influenciar o valor da TMFF, expectando que quanto maior for a quantidade adicionada mais baixa será a TMFF.

#### **4.2.3 Determinação da dureza**

Para o estudo da evolução das durezas com os diferentes coalescentes nas diferentes resinas, que irá ser abordado no próximo capítulo, foi analisado a dureza característica de cada resina (sem coalescente), determinando-se um ponto inicial. Devido a não apresentarem coalescente na sua formulação, o processo de cura foi feito a 50°C. As resinas foram aplicadas sobre placas pré aquecidas numa câmara climática a 50°C, e armazenadas à mesma temperatura. A TMFF da resina 4 (56°C) impossibilitou a determinação da sua dureza. A câmara climática em uso não conseguia ultrapassar os 60°C, fazendo com que quando em entrasse em contacto com a atmosfera do laboratório a temperatura baixasse rapidamente, impossibilitando a boa formação de filme. Não sendo possível a aplicação desta resina numa sala com temperatura controlada a 56°C, a sua dureza não pôde ser determinada. Os resultados obtidos encontram-se Tabela 4.14.

**Tabela 4.14 Dureza das resinas puras após 24 horas de cura**

<b>Resina</b>	<b>Dureza (segundos)</b>
<b>1</b>	299
<b>2</b>	198
<b>3</b>	219
<b>4</b>	-
<b>5</b>	101

Analisando os valores da Tabela 4.14, verifica-se uma grande diferença de dureza entre as resinas na ordem dos 200 segundos. A resina 1 foi a mais dura do lote e a resina 5 a mais mole. As resinas 2 e 3 apresentaram valores de dureza semelhantes sendo a resina 3 ligeiramente mais dura que a 2.

### **4.3 Seleção dos coalescentes e compatibilidade com as resinas**

#### **4.3.1 Temperatura Mínima de Formação de Filme**

Para a escolha do coalescente, procedeu-se a um levantamento das propriedades de vários solventes disponíveis no laboratório da Barbot. Para tal recorreu-se às fichas técnicas emitidas pelos fornecedores. Os coalescentes passíveis de ser utilizados encontram-se nas Tabela 4.15 com algumas propriedades mais relevantes para uma formulação de tintas.

Tabela 4.15 – Propriedades dos possíveis coalescentes a testar.

Designação	Temperatura de ebulição (°C)	Pressão de vapor (20-25°C) (kPa)	Tensão Superficial (dyn/cm)	Taxa de evaporação nBuAc=1 25°C	Solubilidade em água	Massa volúmica (20°C) (kg/L)	Massa Molecular (g/mol)
TEXANOL	254	0,0013	28,6 (22°C)	0,002;0,01	0,1;1%(m/m)	0,95	216,3
DOWANNOL DPnB	230	0,01	28,4 (20°C e 25°C)	0,004; 0,006	4,5%(m/m)	0,911	190,3
MONOPROPILENO GLICOL	187,9	0,011	40,1 (a 25°C);71,6(a 21,5°C)	0,005	Miscível	1,04	76,1
DOWANOL DPM	187	0,0371	68,7(a 20°C)	0,01	Completamente miscível	0,954	148,2
BUTILGLICOL	173,5	0,08	Não detetada	0,037;0,08	Miscível	0,900	118,18
ACETATO BUTILGLICOL	191,7	0,0347	---	0,037	1,5%(m/m)	0,94	160,21
ACETATO DE BUTILDIGLICOL	246,8	0,0009	---	0,01	6,5%(m/m)	0,985	204,27

Da lista de coalescentes possíveis, escolher-se-ia quatro deles para avançar para os testes de determinação da TMFF. O ideal seria realizar formulações com todos eles e verificar qual seria o que traria maior rendimento a nível de proteção corrosiva, no entanto seria inviável que tal acontecesse no tempo disponível para este trabalho. Assim foram escolhidos 4 coalescentes que fossem diferentes entre si, assentando principalmente nos dados de pressão de vapor. Escolheu-se o coalescente que apresenta menor pressão de vapor (acetato de butildiglicol) e os 3 que apresentam maior pressão de vapor (acetato de butilglicol, dowanol dpm e butilglicol) (volatilização mais rápida). Pretende-se assim estudar os tempos de secagem do filme e da evaporação do coalescente. Estes coalescentes apresentam diferentes solubilidades em água, dois apresentam alta solubilidade (dowanol dpm e butilglicol) e dois com baixa solubilidade (acetato de butildiglicol e acetado de butilglicol). Pretende-se assim também avaliar a compatibilidade que estes coalescentes apresentam em contacto com uma resina aquosa.

Estando definidos quais os coalescentes a testar passou-se ao estudo da temperatura mínima de filmificação. Deseja-se que as temperaturas atinjam valores próximos dos 0°C, devido à existência de muitas aplicações exteriores onde a temperatura aproxima-se desses valores (quando é necessário uma temperatura mais baixa recorre-se a um sistema à base de solventes). Por outro lado, quanto mais baixa é a TMFF, a temperaturas altas de aplicação da tinta esta vai-se tornar demasiado pegajosa, dificultando a ligação entre dois filmes de tinta secos, perdendo aderência inter-camadas e ainda poderá haver partículas de poeiras/sujidades que aderem irreversivelmente ao filme.

Experimentou-se várias percentagens dos diferentes coalescentes a adicionar às resinas em testes de modo a procurar a percentagem que permitisse que a TMFF fosse de 0°C.

Os ensaios realizados podem ser consultados na Tabela 4.16.

**Tabela 4.16 - Percentagem de coalescente utilizado sobre os sólidos de cada tipo de resina com a sua respetiva temperatura mínima de formação de filme**

<b>Resina</b>	<b>Coalescente</b>	<b>% coalescente</b>	<b>TMFF (°C)</b>
<i>R1</i>	Dipropileno Glicol Éter (DPM)	4,3	33
		11,9	25
		27,3	7
	Butilglicol	5,0	31
		10,6	18
		22,7	6

	Acetato Butilglicol	8,7	15
		12,4	7
		16,1	3
	Acetato de Butildiglicol	6,5	10
		12,0	1
		-	-
R2	Dipropileno Glicol Éter (DPM)	4,9	18
		16,1	10
		20,8	5
	Butilglicol	5,0	16
		16,3	3
		-	-
	Acetato Butilglicol	5,7	10
		11,7	1
		-	-
	Acetato de Butildiglicol	6,7	1
		-	-
		-	-
R3	Dipropileno Glicol Éter (DPM)	-	-
		-	-
		-	-
	Butilglicol	1,7	22
		12,2	5
		12,9	1
	Acetato Butilglicol	6,8	11
		8,6	7
		16,0	0
	Acetato de Butildiglicol	7,1	1
		-	-
		-	-
R4	Dipropileno Glicol Éter (DPM)	12,4	46
		23,0	27
		-	-
	Butilglicol	15,8	20
		26,8	8
		-	-
	Acetato Butilglicol	-	-
		-	-
		-	-
	Acetato de Butildiglicol	11,8	16
		17,9	1
		-	-
R5		11,4	13

	Dipropileno Glicol Éter (DPM)	-	-
		-	-
	Butilglicol	5,4	17
		13,8	0
		-	-
	Acetato Butilglicol	3,5	17
		10,5	4
		-	-
	Acetato de Butildiglicol	5,8	5
		10,4	3

Com os valores apresentados na Tabela 4.16 construiu-se para cada mistura de resina e coalescente, um gráfico que relaciona a TMFF em função da percentagem de coalescente usada para, através da linha tendência com ajuste polinomial, estimar por extrapolação da reta a quantidade necessária de coalescente para atingir uma TMFF de 0°C, apesar dos poucos pontos experimentais obtidos. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.17.

**Tabela 4.17 -Percentagem mássica de coalescente sobre os sólidos da resina, necessária para a TMFF ser de 0°C, sem apresentar qualquer incompatibilidade**

<b>Resinas/ Coalescentes</b>	<b>Coalescente 1</b>	<b>Coalescente 2</b>	<b>Coalescente 3</b>	<b>Coalescente 4</b>
<i>R1</i>	-	31,7%	18,0%	13,0%
<i>R2</i>	36,7%	18,0%	12,0%	7,5%
<i>R3</i>	-	14,0%	16,0%	8,0%
<i>R4</i>	-	-	-	18,5%
<i>R5</i>	-	14,0%	12,0%	12,5%

Após consultar a Tabela 4.17 verifica-se a ausência de algumas percentagens de coalescentes em algumas resinas devendo-se a incompatibilidades verificadas aquando da mistura. O coalescente 1 provocou a formação de partículas sólidas com quase todas as resinas (menos com a resina 2). Por outro lado, a resina 4 apresentou resistência a quase todos os coalescentes menos a um. Esta resina com o coalescente 1 e 3 começou a formar partículas sólidas. Com o coalescente 2 também apareceu partículas sólidas notando ainda uma variação perceptível das propriedades reológicas (viscosidade). De realçar ainda que com o coalescente 4 misturado com a resina 5, apresentou uma variação visível nas propriedades reológicas, mas nada que influenciase negativamente o seu uso.

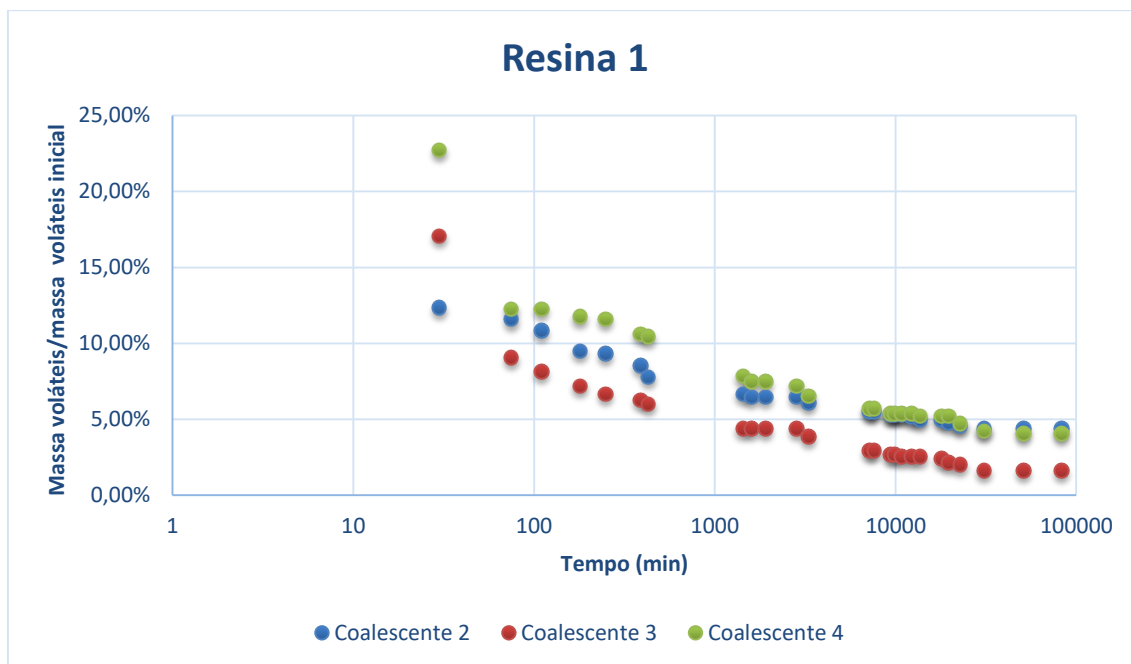
Analisando a Tabela 4.17, verifica-se uma tendência geral no diz respeito à eficiência dos coalescentes. Entenda-se por eficiência a quantidade de coalescente a adicionar para a resina atingir uma TMFF de 0°C. O coalescente 1 foi o que demonstrou

ser menos eficiente, sendo sempre aquele que necessitou de maior percentagem de coalescente (na Tabela 4.17 apenas apresenta um valor para o coalescente 1, mas se for analisada a Tabela 4.16 verifica-se que é o coalescente que necessitava sempre de maiores quantidades). O coalescente 2 é o segundo pior a nível de eficiência, apenas na resina 3 apresentou um valor mais baixo que o coalescente 3. O coalescente 4 foi o que apresentou melhor resultados, sendo o mais eficiente a baixar a TMFF.

#### **4.3.2 Efeito dos coalescentes nas taxas de evaporação**

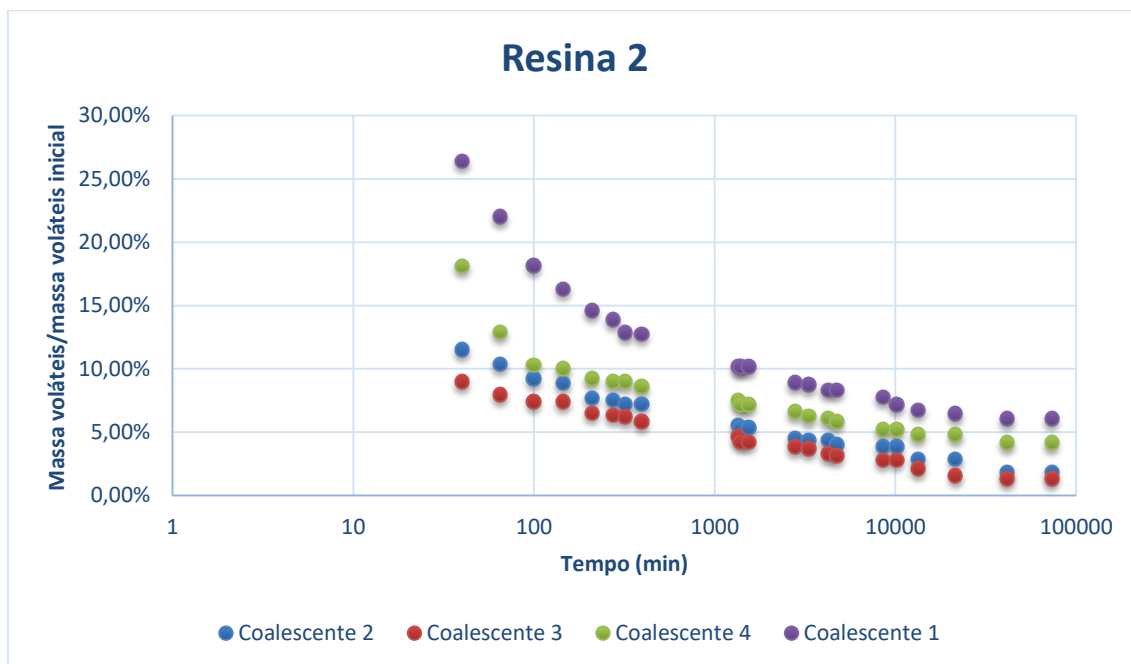
Neste ensaio o objetivo era analisar a taxa de evaporação dos voláteis pertencentes ao filme de uma aplicação ao longo do tempo. A metodologia consiste em misturar a resina com o coalescente, aplicar a mistura numa superfície e realizar medições sucessivas em diferentes intervalos de tempo da sua massa que diminui devido à perda dos voláteis. Os voláteis advêm da resina e do coalescente, únicos compostos misturados para este ensaio. O ensaio vai permitir verificar o comportamento dos diferentes coalescentes a nível de resistência à evaporação, consoante a resina em que está inserido. O expectável é que ao fim de algum tempo o valor das massas não varie, atingindo-se um equilíbrio. Estes ensaios contêm a percentagem de coalescente que permite TMFF de 0°C (ver Tabela 4.17), podendo apenas ser possível comparar as taxas de evaporação para cada sistema (resina + coalescente).

De seguida, nas Figura 4.16 à Figura 4.20 mostram-se os gráficos da taxa de evaporação por resina com os diferentes coalescentes em teste para cada resina. De salientar que o teste é feito em condições atmosféricas controladas, com a temperatura a 23°C e uma humidade relativa de 50%.



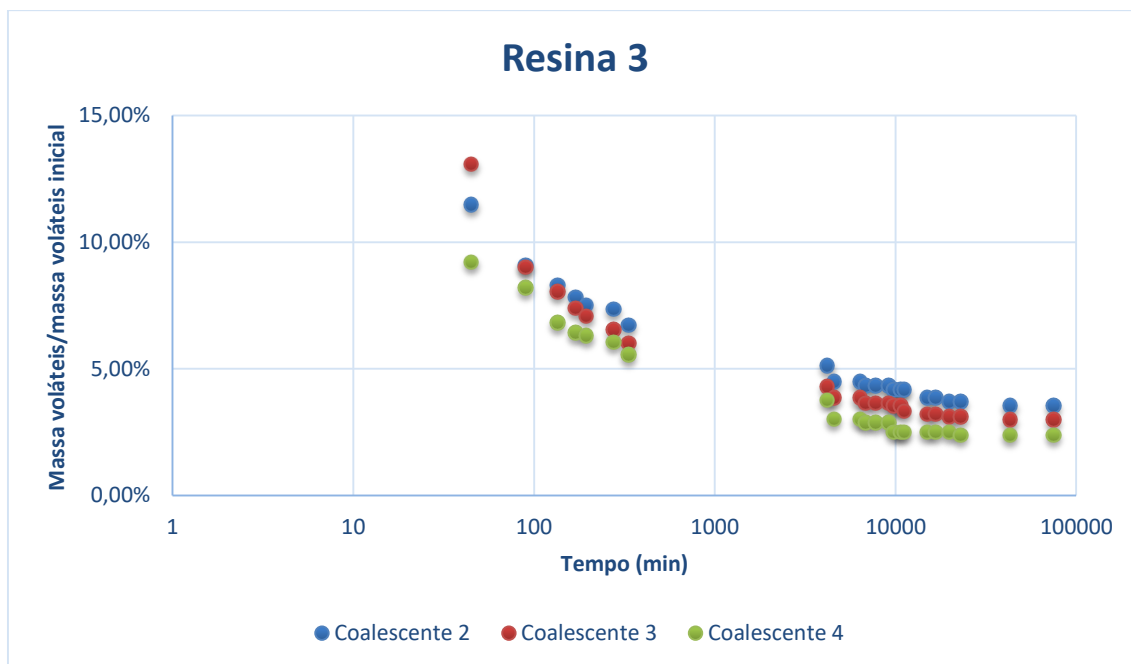
**Figura 4.16- Taxa de evaporação dos diferentes solventes para a resina 1**

Na Figura 4.16 o coalescente que evaporou em maior quantidade nos primeiros instantes foi o coalescente 2. Visto que a pressão de vapor do coalescente 2 é a maior do grupo, seguido do coalescente 3, estes resultados eram expectáveis. Outro dado que se pode retirar é que com nenhum dos coalescentes a massa de voláteis foi totalmente evaporada, denotando uma possível humidade ligada visto que os diferentes filmes apresentaram diferentes % de massa de voláteis perdida, sendo que o coalescente 3 foi aquele que conseguiu volatilizar uma maior quantidade de massa. Ou seja, os coalescentes podem ficar retidos no filme conforme a ligação que criam com as diferentes substâncias. Também é possível que o ensaio não decorresse o tempo necessário para uma total evaporação. Repara-se ainda que o coalescente 2 e 4, apesar de apresentaram diferentes quantidades de coalescente, apresentaram uma massa por volatilizar idêntica no fim do ensaio. Assim sendo não se pode determinar um comportamento padrão entre os coalescentes e a massa total volatilizada.



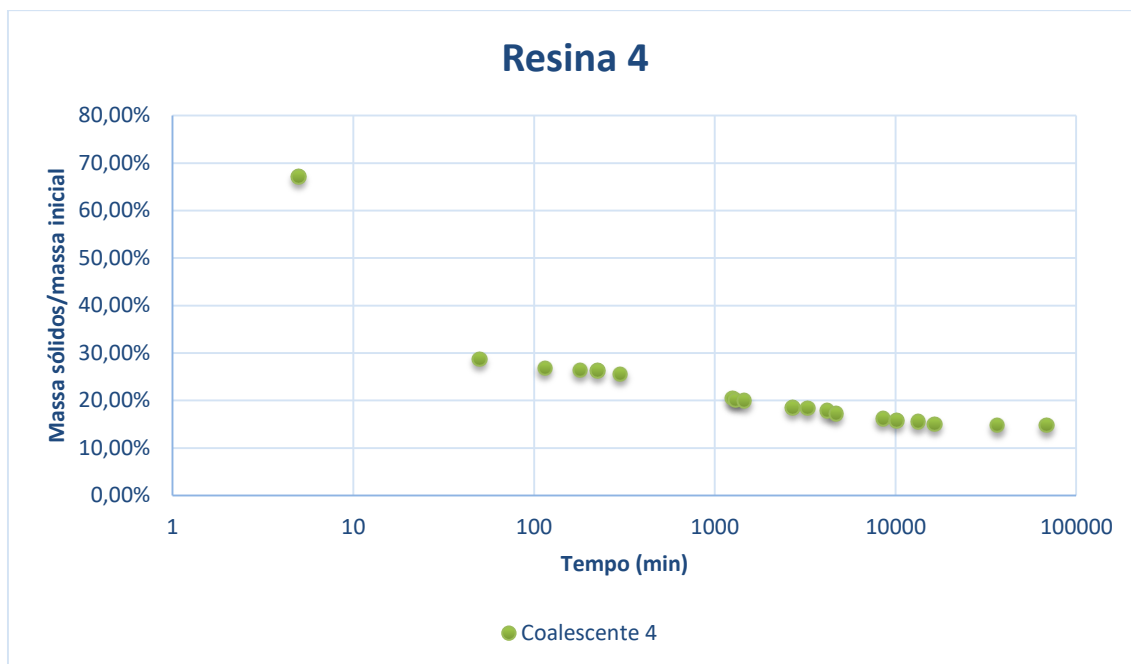
**Figura 4.17 - Taxa de evaporação dos diferentes solventes para a resina 2**

Na Figura 4.17 o coalescente que evaporou em maior quantidade foi o coalescente 3. O coalescente 1 era o que apresentava maior pressão de vapor deste lote e o 4 menor, contudo o coalescente 1 foi o que apresentou menor massa perdida ao longo do ensaio. Isto prova claramente que o comportamento dos coalescentes é influenciado pela resina e comporta-se como uma mistura, alterando as suas propriedades. Há um fator a ter em conta na análise deste ensaio que é a quantidade de coalescente inserida em cada uma das resinas que difere consoante a eficácia que estes revelaram em baixar a TMFF. Do coalescente 1 para o 4, a pressão de vapor é superior quase 100 vezes, e tem uma concentração quase 5 vezes mais elevada, isto vai afetar a rapidez com que o ar é saturado pelo solvente, isto devia de ser suficientemente significativo para se observar uma mais rápida volatilização do coalescente 1 mas não foi isso que aconteceu, mostrando que os coalescentes deixaram de ter propriedades termodinâmicas iguais às propriedades que teriam isolados, assumindo propriedades de uma mistura. No fim do ensaio, quando as massas de voláteis começaram a ser constantes verifica-se diferenças na composição do filme quanto a massa de voláteis por evaporar. Ou seja, os coalescentes podem ficar presos no filme conforme a afinidade que criam com as diferentes substâncias da formulação criando uma humidade ligada, ou o ensaio não decorreu até se observar uma total evaporação.



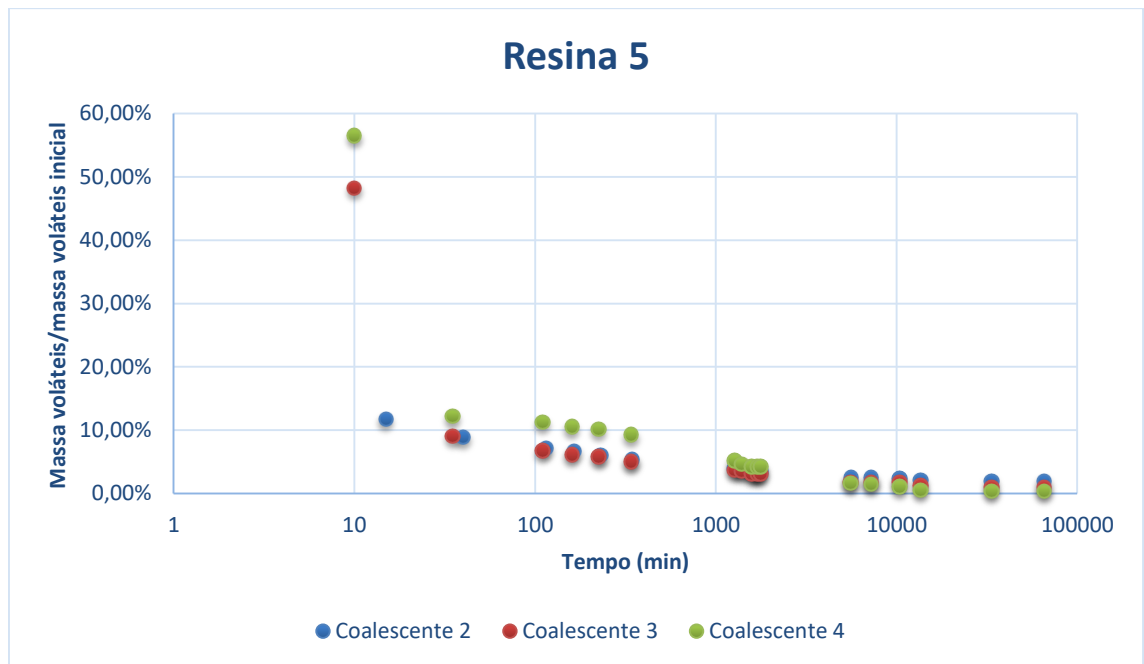
**Figura 4.18 - Taxa de evaporação dos diferentes solventes para a resina 3**

O coalescente 4 é o que apresenta menor pressão de vapor no conjunto destes 3 coalescentes, contudo, este foi sempre aquele que apresentou maior massa perdida em todos instantes de tempo. Ao contrário do que se passou com as resinas 1 e 2, onde o coalescente 4 comportou-se de acordo com as propriedades termodinâmicas como estivesse isolado, nesta resina não mostrou esse comportamento, sendo que a afinidade criada com a resina foi muito baixa, permitindo a este coalescente evaporar muito rápido. Este coalescente foi aquele que nas resinas 1 e 2 apresentou menor percentagem de massa volatilizada, mas na resina 3 foi o coalescente que mais se volatilizou. Também com esta resina se pode verificar que em nenhum dos coalescentes testados a massa de voláteis foi totalmente evaporada, denotando uma possível humidade ligada visto que os diferentes filmes apresentaram diferentes percentagem de massa de voláteis perdida, sendo que o coalescente 2 foi aquele que conseguiu volatilizar uma maior quantidade de massa. Ou seja, os coalescentes podem ficar presos no filme conforme a afinidade que criam com as diferentes substâncias. Também é possível que o ensaio não decorresse o tempo necessário para uma total evaporação.



**Figura 4.19 - Taxa de evaporação dos diferentes solventes para a resina 4**

A resina 4 apresenta apenas a taxa de evaporação para o coalescente 4 devido à incompatibilidade apresentada com todos os outros coalescentes. A análise fica restringida devido a esse facto, podendo-se analisar uma característica que sobressaiu neste sistema que foi a retenção de voláteis no filme. Quando é feita a comparação com as retenções obtidas nas outras quatro resinas verifica-se que este apresentou uma retenção muito maior que todos os outros sistemas, apresentando ao fim do mesmo tempo de evaporação que as outras resinas uma percentagem de voláteis de aproximadamente 15%.

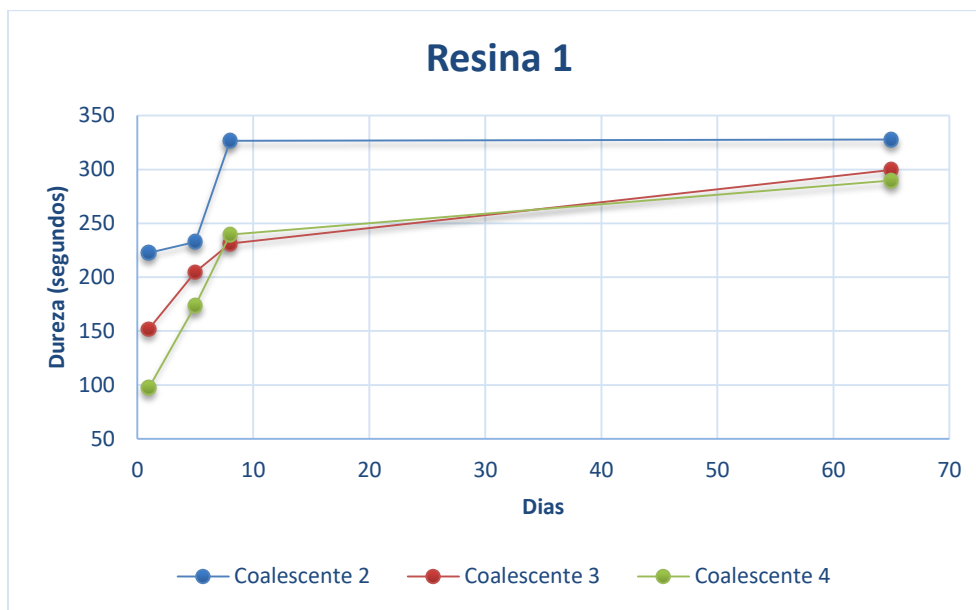


**Figura 4.20 - Taxa de evaporação dos diferentes solventes para a resina 5**

A resina 5 foi a resina que no fim do ensaio apresentou menor concentração de voláteis (percentagem residual cerca de 1%) presentes no filme, comparativamente às outras resinas. O coalescente 2 foi aquele que mais rapidamente evaporou na primeira medição, mas, passados cerca de 1000 minutos os coalescentes apresentaram comportamento semelhante. Entre as resinas testadas, a nº 5 foi a que apresentou uma maior uniformidade dos coalescentes testados.

#### **4.3.3 Dureza de cada resina e evolução da dureza no tempo com diferentes coalescentes**

Após ter sido definido o ponto inicial das durezas nas diferentes resinas, passou-se ao estudo da influência dos coalescentes em cada resina. As percentagens adicionadas de coalescente foram aquelas que permitem uma TMFF de 0°C para cada mistura (resina e coalescente). Mediu-se a dureza dos filmes ao longo do tempo para as diferentes misturas de resina e coalescente. Os resultados obtidos encontram-se representados graficamente através da Figura 4.21 à Figura 4.25.

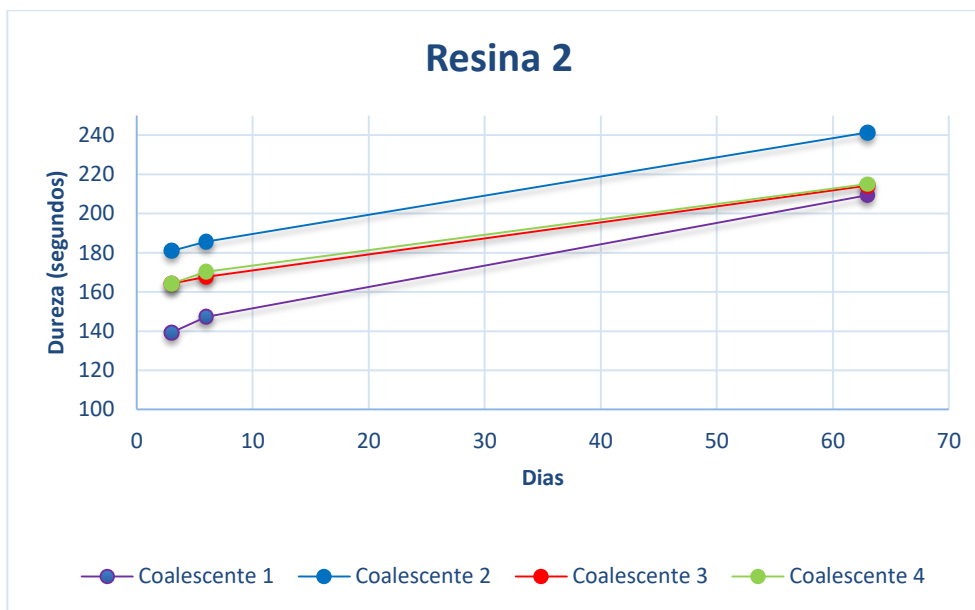


**Figura 4.21 - Evolução da dureza dos diferentes coalescentes na resina 1**

Analisando a Figura 4.21, pode-se afirmar que após a introdução dos diferentes coalescentes a dureza após 24 h de cura baixa drasticamente. A resina 1 sem coalescente após 24 h de cura é de 299 s. Contudo em todos os casos a dureza aumenta à medida que o tempo de cura vai aumentando, aproximando-se dos valores da resina sem coalescente, ultrapassando mesmo os valores de dureza da resina sem coalescente quando a cura é completa. Isto explica-se pelo facto de que o coalescente vai evaporando e assim os valores vão se aproximando da dureza apresentada pela resina sem coalescente. O facto da dureza ser ultrapassada no fim, no caso do coalescente 2, não pode ser comparado à resina sem coalescente porque a resina não tinha o processo de cura completo, expectando-se que à medida que fosse secando, a dureza aumentasse.

Contudo, as durezas não evoluíram todas da mesma maneira, o coalescente 2 apresentou um aumento de dureza bastante mais rápido que os outros coalescentes.

A última leitura ocorreu no sexagésimo quinto dia, estando o processo de cura totalmente finalizado, o coalescente 2 apresentou a maior dureza do lote estando os coalescentes 3 e 4 no mesmo patamar.

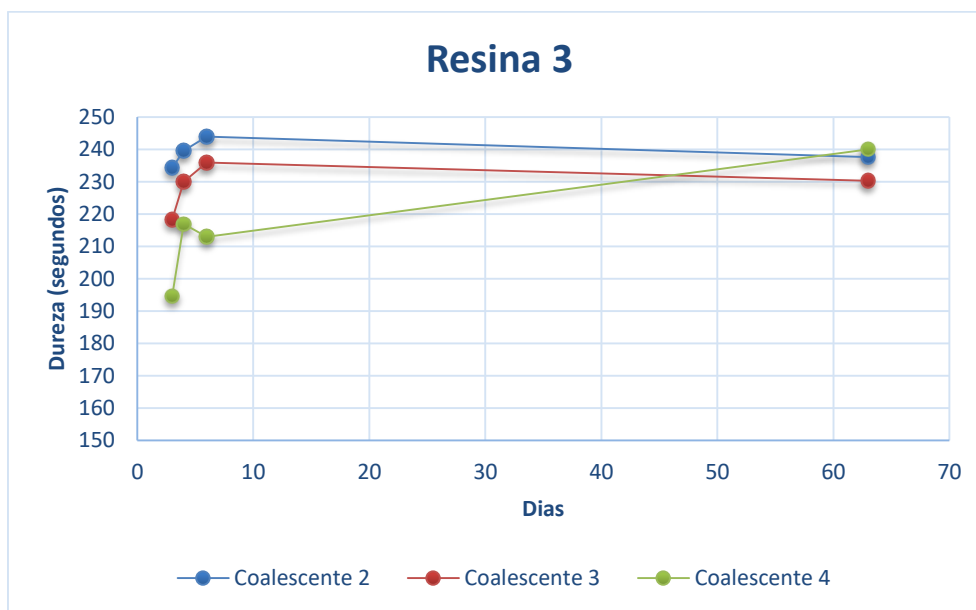


**Figura 4.22 - Evolução da dureza dos diferentes coalescentes na resina 2**

Observando a variação da dureza da resina 2, através da Figura 4.22, pode-se reconhecer que após a introdução dos diferentes coalescentes a dureza baixa, sendo a dureza da resina 2 sem coalescente de 198 s com 24 h de cura. Apesar da dureza baixar com a adição dos coalescentes, acentuada nos primeiros dias de cura, em todos os casos a dureza vai aumentando enquanto a cura se vai dando, aproximando-se dos valores da resina sem coalescente, ultrapassando mesmo os valores de dureza da resina sem coalescente quando a cura é completa. Isto explica-se pelo facto de que o coalescente vai evaporando e assim os valores vão-se aproximando da dureza apresentados pela resina sem coalescente. O facto de a dureza ser ultrapassada no fim, por todos os coalescentes, não pode ser comparado à resina sem coalescente porque a resina não tinha o processo de cura completo, expectando que à medida que fosse secando, a dureza aumentasse-se.

As durezas apresentaram um comportamento similar, aumentando desde a primeira leitura até à última, mas a nível quantitativos foram diferentes. O coalescente 2 apresentou uma maior dureza desde a primeira leitura até à última. Os coalescentes 3 e 4 apresentaram comportamentos muito semelhantes durante todas as medições, apresentando durezas muito idênticas em todas as leituras. O coalescente 1 foi sempre o que apresentou durezas mais baixas, sendo que na última leitura aproximou-me das durezas lidas com o coalescente 3 e 4.

Observando os resultados obtidos com a resina 1, verifica-se a tendência do coalescente 2 originar filmes mais duros e o coalescente 3 e 4 serem equivalentes a níveis de dureza. O coalescente 1 é o que forma filmes menos duros, mas quando a cura está completa a dureza atinge níveis idênticos ao dos coalescentes 3 e 4.



**Figura 4.23 - Evolução da dureza dos diferentes coalescentes na resina 3**

Analisando a Figura 4.23, pode-se afirmar que após a introdução dos diferentes coalescentes os comportamentos foram bastante diferentes. Sendo que a dureza da resina 3 sem coalescente é de 219 segundos com 24 horas de cura, ao contrário do que aconteceu com a resina 1 e 2, a dureza na primeira leitura, que foi feita após 72 horas da aplicação, apenas o coalescente 4 apresentava uma dureza inferior ao da resina sem coalescente.

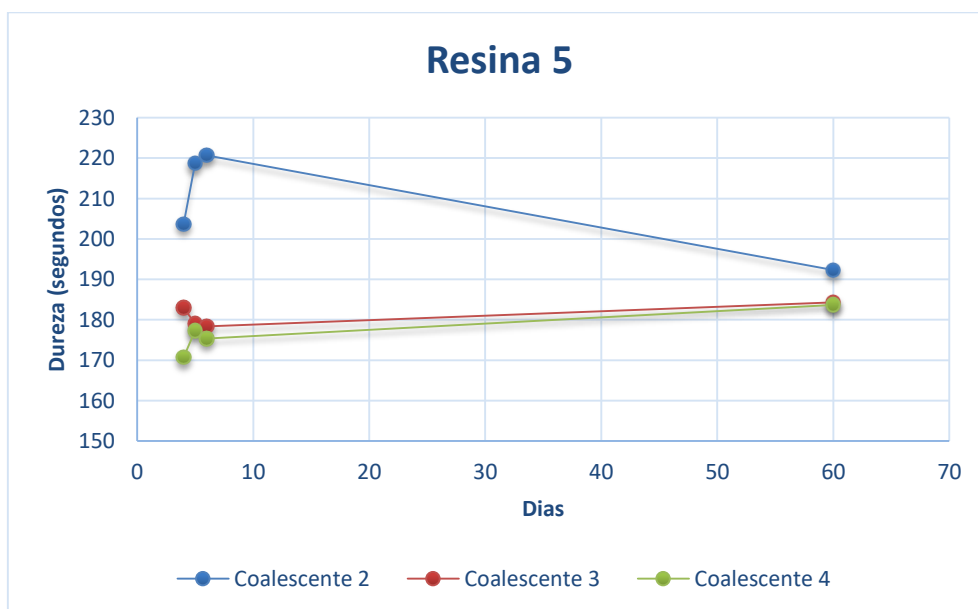
O coalescente que apresentou maior dureza durante os primeiros dias de cura foi o coalescente 2, mas no fim a dureza obtida pelo coalescente 4 era idêntica ao do coalescente 2. Pelo gráfico também se verifica que o último valor de dureza do coalescente 2 e 3 baixaram relativamente a sua última leitura e verificou-se também uma descida de valor na dureza da segunda para a terceira leitura. Estas descidas que não superam os 6 segundos o que poderá corresponder à incerteza de leitura, que se for o caso é de aproximadamente 2,5% e apesar de os resultados obtidos serem o resultado de uma média de 3 pontos lidos, podendo existir dentro da área do filme zonas com valores de dureza diferentes entre si, e nesta medição ter encontrado zonas ligeiramente menos duras.



**Figura 4.24 - Evolução da dureza dos diferentes coalescentes na resina 4**

A resina 4 apresenta um único coalescente devido à incompatibilidade com os outros coalescentes testados. Devido à sua alta TMFF a resina 4 não possibilitou a criação de um ponto inicial de dureza para comparação com o coalescente usado.

A curva descrita pelo coalescente é idêntica ao que foi demonstrado nos outros sistemas, começando por valores mais baixos no processo inicial de cura com tendência a aumentar à medida que a cura vai-se dando.



**Figura 4.25 - Evolução da dureza dos diferentes coalescentes na resina 5**

A resina 5 apresentou resultados ligeiramente diferentes daquilo que foi observado com as outras resinas. Em todos os coalescentes houve um tempo em que a dureza baixou de uma medição para outra, fenómeno não observado com as outras

resinas. A maior descida aconteceu com o coalescente 2, onde se verificou uma diferença em mais de 20 segundos. Existem alguns fatores que podem induzir algumas oscilações nas leituras como, por exemplo, a incerteza do método e também a existência de zonas mais frágeis do filme, que podem ser originadas por uma deficiente aplicação e/ou limpeza e também defeitos não visíveis do substrato. Porém, existe uma outra que pode provocar uma oscilação da dureza, que é a temperatura. Os materiais com um aumento da temperatura tendem a baixar ligeiramente a sua dureza, o que pode ter sido a causa para a grande oscilação observada. Apesar da sala ter a temperatura controlada, esta não é isolada da luz solar. Estando o provete exposto por algumas horas a esta radiação pode aumentar ligeiramente a temperatura do substrato e interferir com as leituras de dureza efetuadas. Apesar desta descida de dureza com o coalescente 2, este sempre foi o que obteve maiores valores, à semelhança que aconteceu com as outras resinas, onde também se verificou valores semelhantes para o coalescente 3 e 4.

Avaliando as resinas relativamente ao critério pretendido que é a dureza, a resina 1 foi aquela que permitiu obter valores mais altos, seguida pela resina 4 e depois a resina 3. A resina 2 foi a que apresentou valores mais baixos de dureza. Sendo a dureza um parâmetro desejável, mas não prioritária, na formulação desta tinta, a resina 1 foi a que apresentou melhores resultados e a resina 2 apresentou os piores resultados com os diferentes coalescentes.

A nível de coalescentes, verificou-se que o coalescente 2 para as diferentes resinas, apresentou sempre valores mais altos, sendo considerado aquele que produz melhores resultados.

#### **4.3.4 Avaliação económica dos diferentes sistemas e escolha do melhor sistema em cada resina**

Por fim apresenta-se a avaliação económica dos diferentes sistemas. Os valores obtidos podem ser consultados na Tabela 4.18. (as durezas nela indicadas são após 6 dias cura, com exceção da resina 1 que é de 5 dias).

**Tabela 4.18 – Preço dos diferentes sistemas (resina + coalescente) com diferentes variáveis testadas**

<b>Resina</b>	<b>Coalescente</b>	<b>% coalescente</b>	<b>Preço (€) /kg*</b>	<b>Dureza** (segundos)</b>
R3	2	14,0	---	244
R3	3	16,0	---	236
R1	2	32,0	---	233
R4	4	18,5	---	227
R5	2	14,0	---	221
R3	4	8,0	---	213
R1	3	18,0	---	205
R2	2	18,0	---	186
R5	3	12,0	---	178
R5	4	12,5	---	175
R1	4	13,0	---	174
R2	4	7,5	---	170
R2	3	12,0	---	168
R2	1	36,7	---	147

\*Preços deliberadamente retirados ao abrigo da confidencialidade

\*\*Dureza ao fim de 6 dias de cura (excetuando a resina 1 que é de 5 dias)

A tabela foi organizada propositadamente para apresentar as durezas por ordem decrescente isto porque a escolha do melhor sistema dependerá apenas de dois fatores dureza e preço, tendo a dureza uma importância relativa superior. Através da Tabela 4.18 constata-se que os preços andam todos muito próximos entre si, sendo o preço mais baixo de xxx\* e o mais alto xxx\*. Verifica-se também que quanto maior for a quantidade de coalescente presente na mistura, o preço é mais baixo. Isto é devido ao custo dos coalescentes serem todos inferiores aos preços das resinas.

Analisando do ponto de vista da escolha do melhor sistema para prosseguir, o processo de escolha consiste em verificar qual foi o coalescente que permitiu uma dureza maior ao fim de 5/6 dias de cura. Os sistemas selecionados para a fase seguinte de formulação encontram-se na Tabela 4.19.

**Tabela 4.19 - Sistemas de resina e coalescente que obtiveram melhor desempenho**

<b>Resina</b>	<b>Coalescente</b>
1	2
2	2
3	2
4	4
5	2

## 4.4 Seleção dos dispersantes

Nesta fase decidiu-se testar a influência de 4 dispersantes em algumas propriedades da tinta. No anexo A5 encontra-se a composição e o mecanismo de ação dos dispersantes testados.

### 4.4.1 Formulação base

Antes de se proceder aos testes de avaliação do efeito dos dispersantes, foi necessário definir o que entraria na formulação e em que quantidades. Calculou-se primeiramente a razão  $\frac{PVC}{CPVC}$  para as formulações com cada uma das resinas.

A função principal das formulações em estudo é que esta tenha um elevado potencial anticorrosivo. Analisando a Figura 2.4 verifica-se uma indicação de PVC/CPVC adequados para cada utilização. Examinando a curva de corrosão dessa figura, verifica-se que isso acontece quando a razão de PVC/CPVC é baixa. Outra das propriedades pretendidas é o brilho que é favorecida para baixas razões. Por isso definiu-se que as razões das formulações das diferentes resinas nunca iriam ultrapassar os 0,5 ( $\frac{PVC}{CPVC} < 0,5$ ) para benefício destas propriedades.

As diferentes razões obtidas para as formulações das diferentes resinas podem ser consultadas na Tabela 4.20.

**Tabela 4.20 – PVC/CPVC para as diferentes resinas na formulação inicial**

Resina	1	2	3	4	5
PVC/CPVC	0,34	0,32	0,35	0,30	0,31

Devido a motivos de confidencialidade as quantidades inseridas de cada substância nas formulações não podem ser reveladas podendo apenas mostrar os constituintes pertencentes à formulação base de forma bastante simplificada. Esta informação encontra-se na Tabela 4.21.

**Tabela 4.21 - Componentes das formulações base para cada uma das resinas para o desenvolvimento da tinta objetivo**

Substância	
Aditivo contra a ferrugem instantânea	Aditivo tensoativo
Água	Anti-espuma
Coalescente	Dispersante
Espessante	Molhante
Pigmento anticorrosivo	Pigmento branco
Resina	

#### 4.4.2 Viscosidade

Após introdução de um dispersante, uma das propriedades mais afetadas é a viscosidade da tinta. A viscosidade da tinta deve ser controlada pois ela afeta o modo de aplicação da tinta. Uma tinta muito viscosa terá grande resistência ao escorrimento, isto é, após a sua aplicação esta terá dificuldade a formar uma superfície uniforme. Para além deste problema, existem também complicações quando a aplicação é feita à pistola, podendo entupir a pistola. Por outro lado, se esta for pouco viscosa, a lacagem da tinta vai ser difícil, pois terá tendência a escorrer.

Por isso, após a introdução dos diferentes dispersantes analisou-se as viscosidades dos diferentes conjuntos. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.22.

**Tabela 4.22 – Viscosidades obtidas pelo viscosímetro *Stormer***

<b>Viscosidade (cp)</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>
<i>Dispersante 1</i>	489	2205	361	-	2751
<i>Dispersante 2</i>	533	2077	710	-	3007
<i>Dispersante 3</i>	474	2815	695	-	4251
<i>Dispersante 4</i>	518	1536	523	3671	1659

Em primeira análise da Tabela 4.22 verifica-se que alguns valores estão em falta para a resina 4. Devido à alta viscosidade apresentada por esta resina com certos dispersantes, o viscosímetro escolhido não permitia ler as suas viscosidades, tendo que se recorrer a um viscosímetro diferente para poder quantificar a viscosidade destas. Foi então necessário recorrer ao viscosímetro de *Brookfield*. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.23.

**Tabela 4.23 - Viscosidades obtidas pelo viscosímetro Brookfield para as formulações da resina 4**

<b>Dispersante</b>	<b>Viscosidade (cp)</b>	<b>Haste</b>	<b>Velocidade de rotação (rpm)</b>
1	11860	S06	50
2	14360	S06	50
3	14700	S06	50
4	6920	S06	50

Avaliando a influência dos dispersantes com as resinas, verifica-se uma tendência do dispersante 4 apresentar menores viscosidades e o dispersante 3 maiores viscosidades.

Na resina 4 verificou-se altas viscosidade que para além de ter passado os limites de leitura do viscosímetro *Stormer*, a viscosidade apresentada dificultou muito a sua aplicação. Contudo, esta não é a formulação final, só no fim da formulação é que se pode ajustar quantidades de todas as substâncias, porque enquanto se está a desenvolver a formulação, há muitas substâncias que serão inseridas e que irão interferir nas propriedades reológicas finais da tinta. Dentro da resina 4, verificou-se uma diferença grande de viscosidades, em que o dispersante 4 apresenta uma viscosidade significativamente mais baixa que os outros dispersantes.

A resina 1 contrariou a tendência do grupo ao apresentar a menor viscosidade com o dispersante 3 e o dispersante 4 quase o mais viscoso do lote. Contudo, a diferença de viscosidades entre si não é tão excessiva como acontece com a resina 4.

A resina 3 apresentou menor viscosidade para o dispersante 1 e de seguida o dispersante 4. Esta resina é muito idêntica de valores obtidos à resina 1.

A resina 2 e 5 comportaram-se de maneira muito semelhante ao obterem idênticos valores de viscosidade e apresentarem o mesmo dispersante para a viscosidade mais baixa e para a mais alta.

Comparando a viscosidade entre resinas em suma, verifica-se que estas apresentam valores muitos distantes entre si. A resina 4 de uma forma global é a que apresenta uma maior viscosidade, sendo a resina 5 a segunda mais viscosa. A resina 1 e 3 são as mais fluídas do grupo estando em ordens de grandeza de 10 a 100 vezes inferiores à resina 4.

#### 4.4.3 Brilho

Sendo o brilho uma das propriedades de interesse, esta foi uma característica controlada ao longo do processo dos testes de formulação. Os resultados obtidos a 60°C, para os diferentes dispersantes, podem ser consultados na Tabela 4.24. Os valores encontram-se em ordem decrescente de brilho.

**Tabela 4.24 - Brilhos obtidos para as diferentes resinas com os diferentes dispersantes a 60°**

<b>Resina</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>	
<i>Unidades de brilho /Dispersante</i>	59,0	3	58,3	2	54,7	4	61,9	4	54,3	2
<i>Unidades de brilho /Dispersante</i>	52,9	1	55,8	3	48,7	1	61,2	1	54,2	3

<b>Resina</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>	
<i>Unidades de brilho /Dispersante</i>	49,7	4	52,9	4	47,7	2	60,9	3	51,8	1
<i>Unidades de brilho /Dispersante</i>	49,1	2	50,8	1	42,6	3	56,6	2	50,0	4

Observando os valores obtidos na Tabela 4.24 verifica-se que não há relação direta de um dispersante dar mais brilho em todas as resinas. Verifica-se sim que o dispersante tem influência nos brilhos obtidos, chegando em alguns casos haver diferença de 10 unidades de brilho, como aconteceu na resina 1.

#### 4.4.4 Aderência

A aderência é um passo fundamental em cada teste que se faça. Sem aderência, a proteção anticorrosiva baixa significativamente, pois o substrato terá dificuldade em manter o revestimento. Por isso, para aprovação de uma formulação, neste caso de estudo, qualquer aderência que obtivesse um resultado superior ou igual a 2 não avançaria na formulação.

Os resultados da aderência em aço podem ser consultados na Tabela 4.25. Os resultados encontram-se em ordem crescente de classificação.

**Tabela 4.25 - Resultados do teste de aderência em aço às diferentes formulações dos dispersantes**

<b>Resina</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>	
<i>Classificação/ dispersante</i>	0	1	0	1	0	1	0	3	1	1
<i>Classificação/ dispersante</i>	0	4	0	2	0	2	1	1	1	2
<i>Classificação/ dispersante</i>	1	3	0	3	0	3	1	2	1	3
<i>Classificação/ dispersante</i>	2	2	0	4	0	4	1	4	1	4

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

Após análise dos resultados demonstrados na Tabela 4.25 verifica-se que o dispersante influencia na aderência ao substrato. Também se verifica que os

dispersantes não promovem a mesma aderência de igual modo nas resinas que está inserido.

As resinas 2 e 3 obtiveram a classificação de 0 em todos os dispersantes testados, o que revela uma facilidade de adaptação por parte das resinas aos dispersantes utilizados, o que é uma característica bastante positiva.

A resina 1 demonstrou alguma resistência ao dispersante 2 devido a apresentar uma classificação igual a 2, o que já se pode considerar um resultado reprobatório. Com o dispersante 1 e 4 apresentou um desempenho excelente.

A resina 4 teve um único dispersante que fez com que a sua classificação fosse igual a 0, todos os outros dispersantes obtiveram uma classificação de 1.

A resina 5 apresentou uma classificação igual para todos os dispersantes testados sendo ela igual a 1.

#### 4.4.5 Comportamento à exposição ao nevoeiro salino

Este ensaio é de índole muito importante pois o objetivo principal do projeto é conseguir que a tinta em desenvolvimento atinja uma capacidade muito grande de resistir à corrosão. Contudo, é um ensaio de tempo indeterminado que dura até um máximo de 1440 h. Mesmo esperando que a duração não fosse de 1440 h, desejava-se que as diferentes formulações atingissem no mínimo as 480 h, que são 20 dias. Não dispondo de um intervalo de tempo tão alargado para esperar pelos resultados e escolher o dispersante que teria melhor desempenho, este ensaio não foi logo realizado. Porém, sendo um ensaio cujos resultados são de elevado interesse, o ensaio foi posto em curso quando se chegou à fase de testar aditivos anticorrosivos, entrando em simultâneo com os provetes desse ensaio. Os resultados decorrentes do teste nevoeiro salino às formulações com os diferentes dispersantes encontra-se na Tabela 4.26. De referir que todas as aplicações foram feitas a 400 µm.

**Tabela 4.26 – Resultados do ensaio do nevoeiro salino com os diferentes dispersantes na resina 1**

<b>Formulação</b>	<b>Classificação</b>
R1.1	Inferior a C3-Baixo
R1.2	Inferior a C3-Baixo
R1.3	Inferior a C3-Baixo
R1.4	Inferior a C3-Baixo
R2.1	Inferior a C3-Baixo
R2.2	Inferior a C3-Baixo
R2.3	Inferior a C3-Baixo
R2.4	Inferior a C3-Baixo

<b>Formulação</b>	<b>Classificação</b>
R3.1	Inferior a C3-Baixo
R3.2	C3-Baixo
R3.3	Inferior a C3-Baixo
R3.4	Inferior a C3-Baixo
R4.1	-
R4.2	-
R4.3	-
R4.4	Inferior a C3-Baixo
R5.1	Inferior a C3-Baixo
R5.2	Inferior a C3-Baixo
R5.3	C3-Baixo
R5.4	Inferior a C3-Baixo

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que a proteção corrosiva em todos eles é muito baixa. Quase nenhuma formulação conseguiu chegar às 120 horas, o que denota que estas formulações precisarão de substâncias que aumentem a duração de resistência ao nevoeiro salino. É um mau indicador estes resultados pois está a demonstrar que as propriedades das diferentes resinas neste campo estão abaixo do desejável, visto que o PVC das formulações está abaixo do CPVC.

Estudando resina a resina, verifica-se que as resinas 1 e 2, em todas as formulações apresentam resultados muito negativos, não atingindo o primeiro patamar de classificação segundo a ISO 12944. Verificando a Tabela 4.26 apenas subsiste uma formulação para a resina 4. Isto acontece porque as resinas estiveram em repouso durante 4 meses até a data de ensaio (todas as formulações não só esta resina) e as diferentes formulações da resina 4 apresentaram problemas de estabilidade, ficando muito rijas, apresentando grandes quantidades de sedimentação, como se pode verificar pela Figura 4.26, impossibilitando a sua aplicação.



**Figura 4.26 – Problemas de estabilidade em 3 das formulações com a resina 4**

As resinas 3 e 5 foram as únicas resinas que conseguiram ultrapassar o marco das 120 horas de nevoeiro salino. O dispersante 2 na resina 3 e o dispersante 3 na resina 5 destacaram-se por permitir atingir a classificação de C3-Baixo, que corresponde às 120 h de resistência.

Em suma, as resinas 3 e 5 demonstraram serem um pouco mais capazes de resistir à corrosão, por serem as únicas a atingirem o patamar das 120 horas. Contudo, as formulações obtiveram este resultado com diferentes dispersantes: o dispersante 2 teve melhores resultados com a resina 3 e o dispersante 3 com a resina 5; revelando assim a existência de afinidade criada entre dispersantes e resinas, não existindo um dispersante geral que irá dar maior proteção anticorrosiva.

Comprova-se assim que, por mais pequena que seja a sua influência na sua proteção anticorrosiva, os dispersantes interferem.

#### **4.4.6 Escolha do dispersante a usar com base nos testes realizados**

Devido à escassez de tempo e de modo a otimizar o tempo que existe, houve a necessidade de racionalizar os ensaios e apenas prosseguir para a continuação das formulações com o dispersante que melhores resultados obteve em cada uma das resinas. Para isso, recorreu-se a duas premissas. Que foram as seguintes:

- I. O dispersante escolhido tem que ter uma classificação igual a 0 no teste de aderência, se nenhuma das formulações dentro de uma resina tiver esta classificação, o dispersante escolhido será o que tiver melhor desempenho.
- II. O dispersante escolhido tem que apresentar o maior brilho possível.

O dispersante escolhido para cada resina de acordo com os critérios estabelecidos encontra-se na Tabela 4.27

Tabela 4.27 - Dispersante escolhido em função de cada resina

Resina	Dispersante
1	1
2	2
3	4
4	3
5	2

## 4.5 Seleção dos espessantes

O teste de espessantes consistiu na variação de espessantes usados em cada uma das resinas de forma a procurar as melhores propriedades possíveis. Para isso realizou-se um conjunto de testes que se encontram descritos nos subcapítulos seguintes.

Esta formulação difere um pouco da formulação previamente feita para os testes dos dispersantes que foram os seguintes:

- Mudou-se os espessantes, a formulação anterior apresentou um espessante comum a todas as formulações.
- Retirou-se o pigmento anticorrosivo da formulação, devido há existência de uma diminuição de performance numa das resinas em teste, informação esta reportada pelo fornecedor e com objetivo de normalizar as formulações retirou-se para todas.
- Diminuiu-se a quantidade de dispersante utilizado para melhor caracterizar o efeito dos espessantes.

Os espessantes usados podem ser consultados no anexo A6.

Nos testados efetuados aparecerá o “espessante 0” que corresponde à formulação da tinta sem qualquer espessante adicionado para verificar a influência da introdução de um espessante. De realçar ainda que em todos os ensaios foram introduzidas as mesmas percentagens em massa de cada um dos espessantes.

### 4.5.1 Reologia e reometria

Em seguida serão apresentados alguns testes em que foi necessário recorrer ao reómetro para estudar as propriedades reológicas das diferentes formulações.

#### 4.5.1.1 Teste de amplitude *swepp*

Os testes de amplitude *sweep* às diferentes resinas encontram-se a partir da Figura 4.27 à Figura 4.31. Neste teste procura-se que os módulos de armazenamento seja o maior possível e que exista o *crossover* que se traduz no momento em que o fluido deixa de ter propriedades predominantemente elásticas para propriedade viscosas.

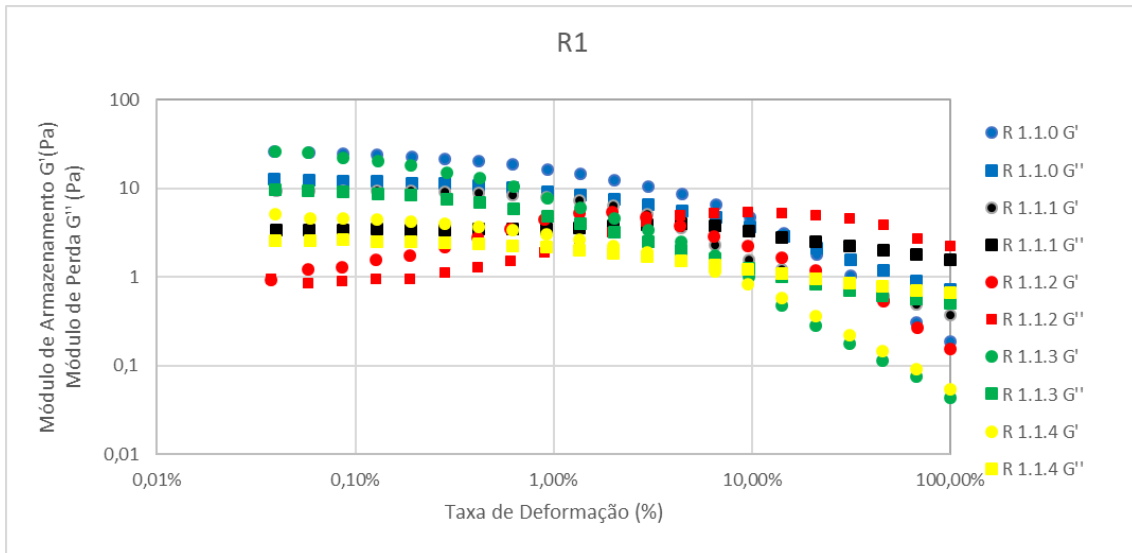


Figura 4.27 – Amplitude Sweep para as formulações de espessante da resina 1

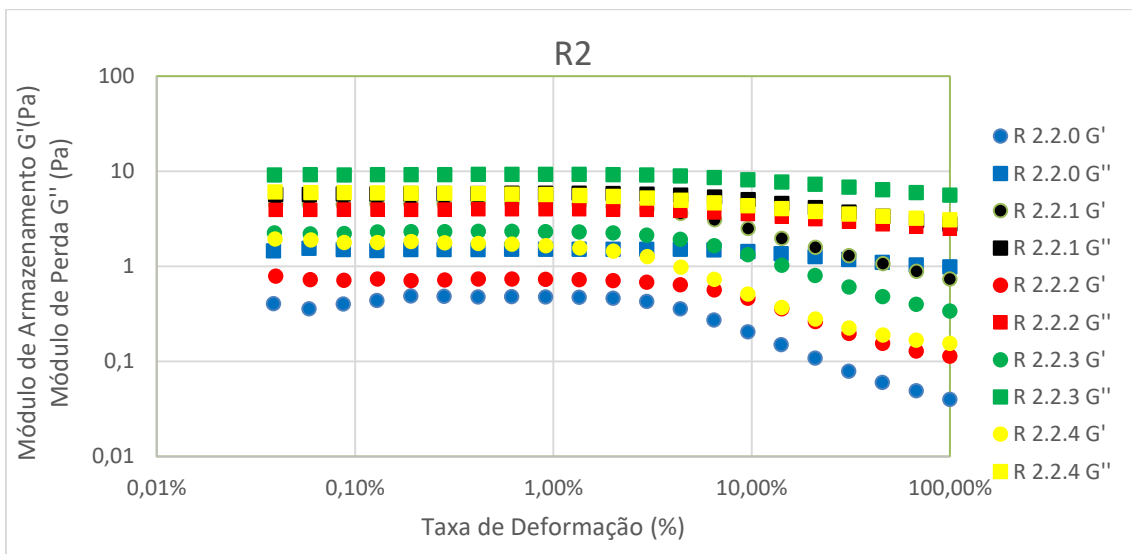
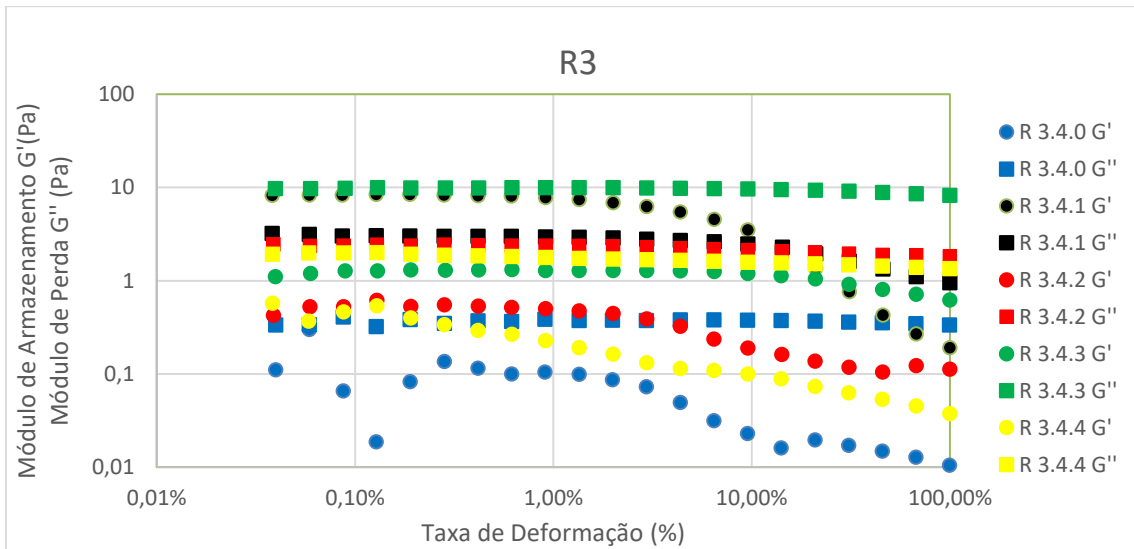
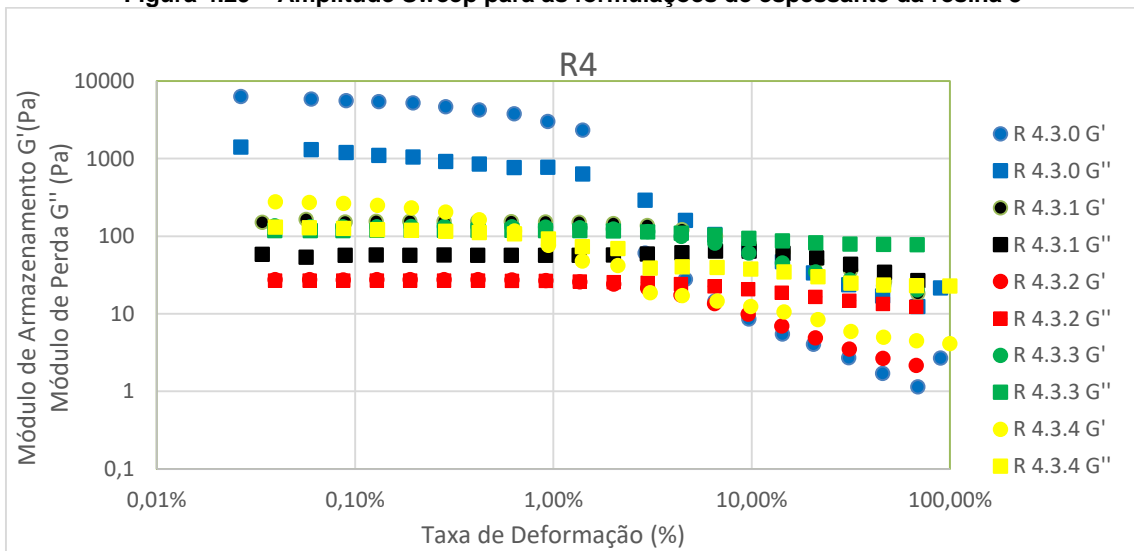


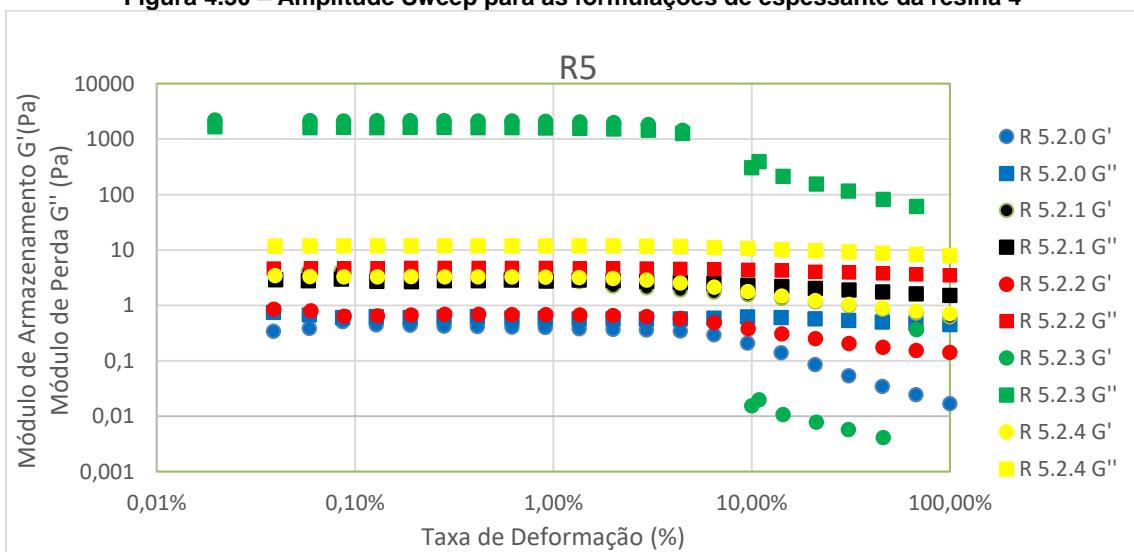
Figura 4.28 – Amplitude Sweep para as formulações de espessante da resina 2



**Figura 4.29 – Amplitude Sweep para as formulações de espessante da resina 3**



**Figura 4.30 – Amplitude Sweep para as formulações de espessante da resina 4**



**Figura 4.31 - Amplitude Sweep para as formulações de espessante da resina 5**

Todas as formulações da resina 1 apresentaram *crossover*, como se pode verificar pela Figura 4.27, fenómeno desejável que se traduz em maior resistência à sedimentação e maior facilidade de aplicação. A adição dos espessantes fez descer ligeiramente os valores de ambos os módulos. Fenómeno indesejável, pois, traduz-se numa pior lacagem da tinta.

Nenhuma das formulações da resina 2 apresentou *crossover*. Os valores dos módulos das várias formulações são muito baixos quando comparados a outras como a resina 1 e 4.

Nas formulações da resina 3 existe um *crossover* presente na formulação R3.4.1, ou seja, com o espessante 1. A formulação sem espessante na resina 3 apresentou valores dos módulos muito baixos, verificando alguma oscilação dos valores lidos que poderá estar relacionado com a sensibilidade do reómetro.

Na Figura 4.30 podemos observar os resultados obtidos para as formulações da resina 4 onde prevalece os maiores valores obtidos dos módulos entre todas as formulações das diferentes resinas. À semelhança do que aconteceu com a resina 1 também aqui todas as formulações apresentaram *crossover*. Dado interessante é a formulação sem adição de espessante apresenta valores dos módulos superiores a todas as outras formulações, não só com a resina 4, mas de todas as resinas.

Na Figura 4.31 verifica-se a ocorrência de dois *crossovers*, um na formulação R5.2.3 e outro na R5.2.1, onde é quase impercetível visto que ambos os módulos sempre obtiveram valores idênticos. De realçar que a formulação com o espessante 3 apresentou valores de ambos os módulos muito altos.

Como se pode constatar não há ligação entre espessantes mais predispostos a originar *crossovers*.

#### **4.5.1.2 Curva de escoamento**

Neste teste verifica-se a viscosidade do fluído consoante a taxa de corte que lhe é fornecida. A discussão destes gráficos terá maior foco a taxas de corte mais baixas visto devido a um dos problemas que as tintas poderão ter que é a sedimentação. As melhores formulações serão aquelas que apresentam maior viscosidade a taxas de corte mais baixas e menor viscosidade a taxas de corte mais altas. Os resultados encontram-se a partir da Figura 4.32 à Figura 4.36.

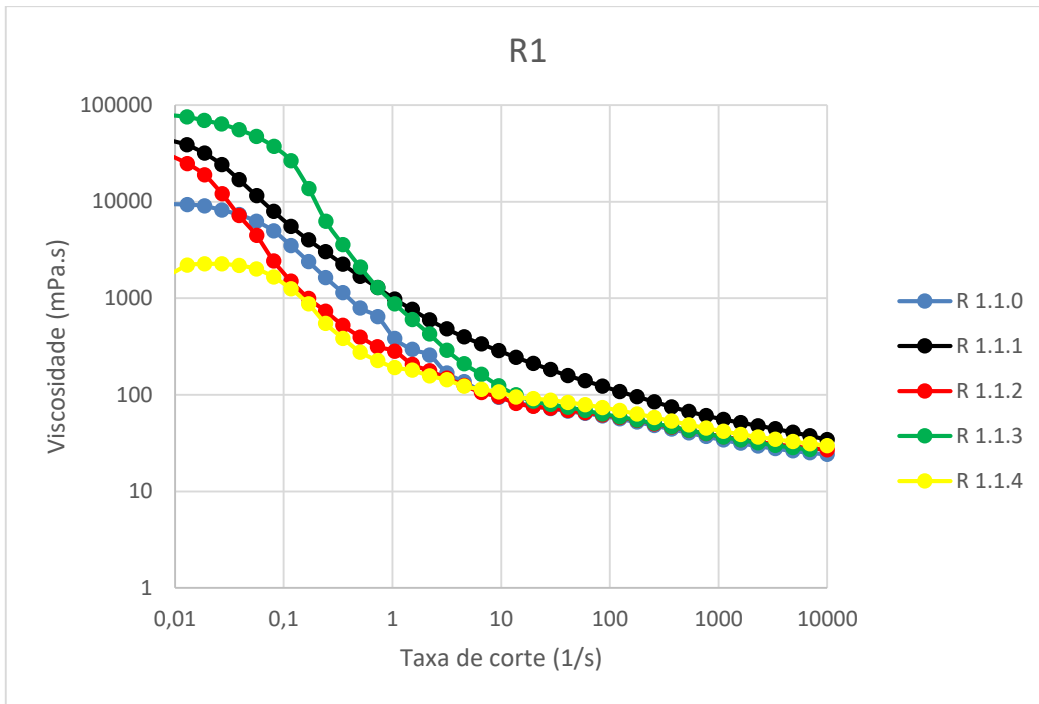


Figura 4.32 – Curva de escoamento para as formulações de espessante da resina 1

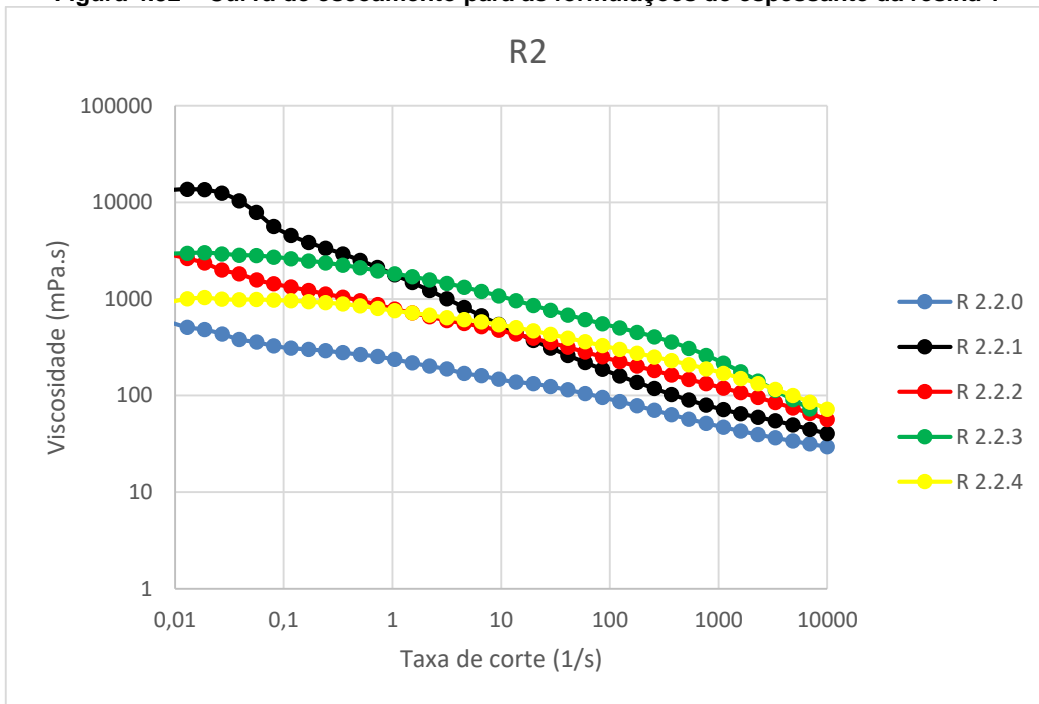
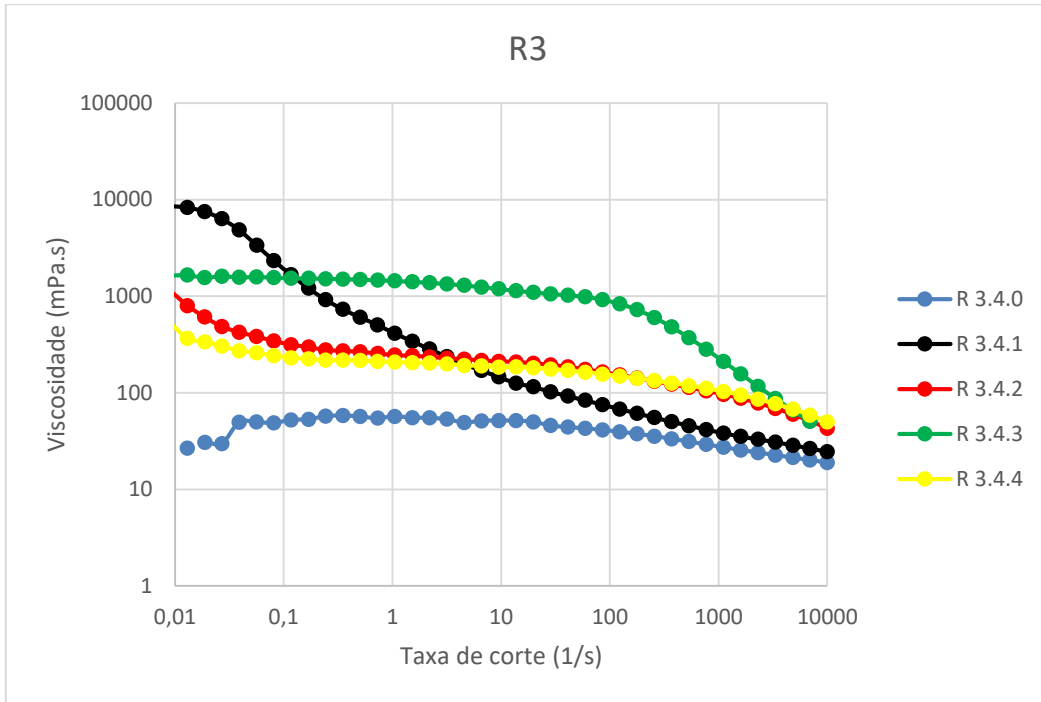
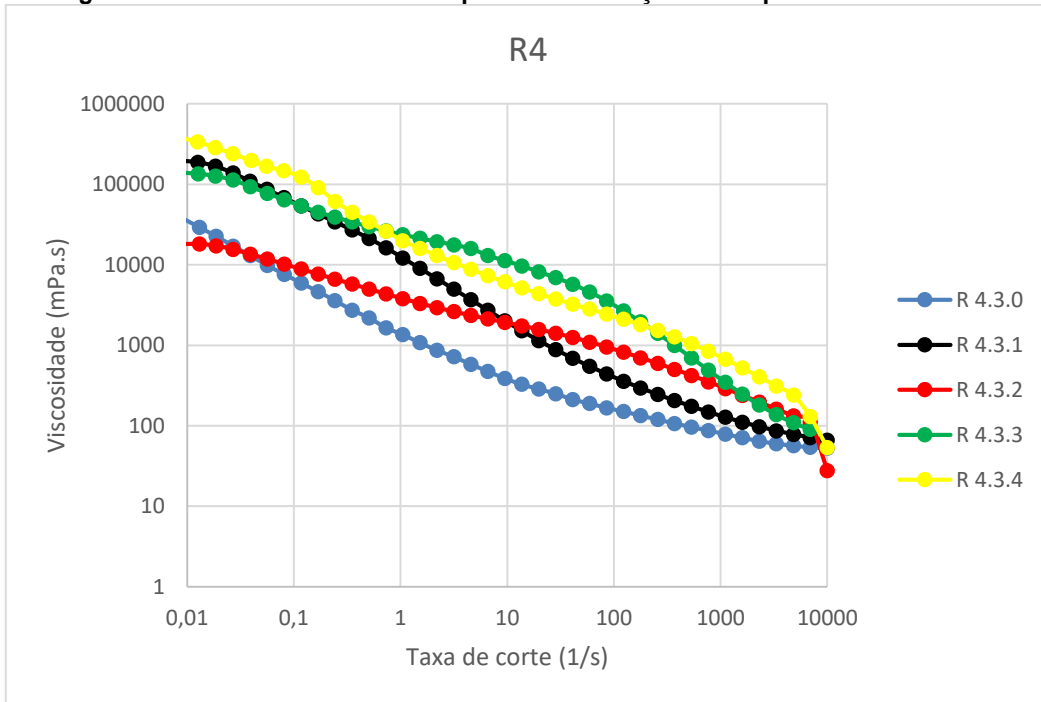


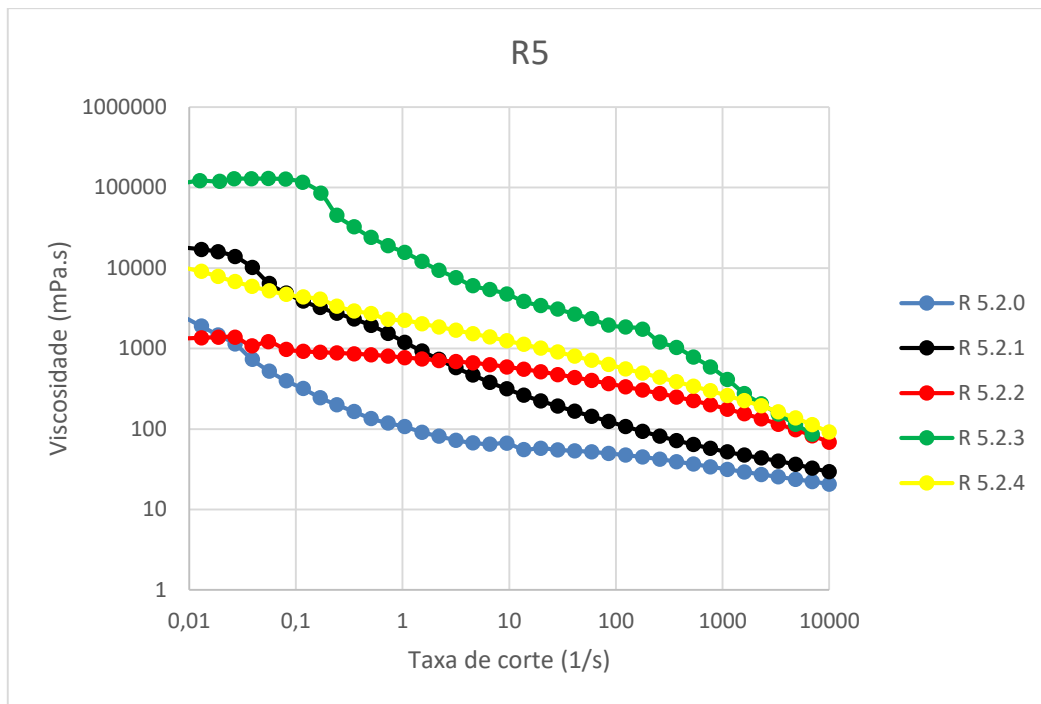
Figura 4.33 – Curva de escoamento para as formulações de espessante da resina 2



**Figura 4.34 - Curva de escoamento para as formulações de espessante da resina 3**



**Figura 4.35 - Curva de escoamento para as formulações de espessante da resina 4**



**Figura 4.36 - Curva de escoamento para as formulações de espessante da resina 5**

Analisando a Figura 4.32 verifica-se que a curva a que melhor corresponde ao comportamento objetivo é a formulação com o espessante 3. Verifica que tem a viscosidade mais alta com baixas taxas de corte. A altas taxas de corte os valores de viscosidade tornam-se muito idênticos. De realçar que as várias formulações nas diversas resinas, a resina 1 foi das que apresentou maiores viscosidades, sendo só superada pelas formulações da resina 4.

Na Figura 4.33 a melhor formulação obtida com a resina 2 foi com o espessante 1. Foi nesta formulação que encontrou uma maior viscosidade a baixas taxas de corte e a segunda viscosidade mais baixa a altas taxas de deformação. De realçar que a formulação sem espessante apresentou sempre viscosidades mais baixas em todas as taxas de deformação.

Nas várias formulações com a resina 3, pode-se verificar a partir da Figura 4.34 que a melhor formulação é apresentada pela R3.4.1 que é a que tem o espessante 1. Maior viscosidade a baixas taxas de corte e segunda menor viscosidade a altas taxas de deformação, sendo só superada pela formulação sem espessante, que foi a formulação que comparativamente entre todas as resinas teve sempre a viscosidade baixa.

Pela Figura 4.35 verifica-se que foi o conjunto de formulações que apresentou maiores viscosidades a baixas taxas de deformação. Na resina 4 a melhor formulação foi a R4.3.4, ou seja, com o espessante 4. Este apresentou mais alta viscosidade a baixas taxas de corte e uma das mais baixas viscosidades a altas taxas de corte.

A resina 5 apresenta a sua melhor formulação com o espessante 3, como se pode ver pela Figura 4.36. Esta apresentou a viscosidade mais alta a baixas taxas de deformação, mas apresentou uma das mais altas viscosidades a altas taxas de deformação. A formulação sem espessante apresentou sempre viscosidades comparativamente baixas.

#### 4.5.1.3 Verificação do ponto de cedência e estimativa da espessura húmida de escorrimento com base neste ponto

A partir da Equação B, presente no anexo A7, onde se encontra também alguma informação relevante para este tema, pretendeu-se calcular a partir de que espessura uma tinta começa a escorrer na aplicação a um provete vertical. Com o valor do ponto de cedência lido no reómetro chegou-se aos resultados de espessura húmida presentes na Tabela 4.28.

O valor desejável para este projeto encontra-se numa gama de 100 a 250µm húmidos. Este valor não é fixo porque prende-se com o rendimento de aplicação de uma tinta e também com a espessura seca necessária para atingir bons desempenhos no nevoeiro salino, para além de que este valor depende de muitos fatores como explicado no subcapítulo A7. Por isso, estes valores justificam-se que abaixo de 100µm húmidos deixará uma película seca de pouca espessura que poderá ser insuficiente para uma boa performance no nevoeiro salino e acima de 250µm não é recomendável porque poderá condicionar o nivelamento da tinta. É desejável que escorra minimamente para criar uma superfície uniforme.

**Tabela 4.28 - Espessuras húmidas de aplicação para cada ensaio a partir da qual acontece o escorrimento**

Ensaio	Ponto de cedência (Pa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Espessura húmida(µm)
R1.1.0	0,0000	1190	0
R1.1.1	0,1338	1190	11,5
R1.1.2	0,1146	1190	9,8
R1.1.3	0,1488	1190	12,7
R1.1.4	0,0052	1190	0,4
R2.2.0	0,0311	1190	2,7
R2.2.1	0,1152	1190	9,9
R2.2.2	0,1193	1190	10,2
R2.2.3	0,2050	1190	17,6

<b>Ensaio</b>	<b>Ponto de cedência (Pa)</b>	<b><math>\rho</math>(kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Espessura húmida(<math>\mu</math>m)</b>
R2.2.4	0,0133	1190	1,1
R3.4.0	0,0002	1200	0,0
R3.4.1	0,3364	1200	28,6
R3.4.2	0,0034	1200	0,3
R3.4.3	0,6086	1200	51,7
R3.4.4	0,0026	1200	0,2
R4.3.0	7,2000	1210	606,6
R4.3.1	3,9180	1210	330,1
R4.3.2	-	1210	-
R4.3.3	4,2190	1210	355,4
R4.3.4	1,6480	1210	138,8
R5.2.0	0,0008	1210	0,1
R5.2.1	0,0042	1210	0,4
R5.2.2	0,1249	1210	10,5
R5.2.3	-	1210	-
R5.2.4	0,1939	1210	16,3

Analisando os valores da Tabela 4.28 verifica-se alterações dos valores de ponto de cedências de resina para resinas e de espessante para espessante. Alguns ensaios não apresentaram ponto de cedências, tendo sempre propriedades de um fluido. A R4.3.2 não apresentou um valor, mas observando a sua reologia verificava-se que era muito viscoso conforme as outras formulações do grupo R4. A R5.2.3 foi detetado um ponto de cedência, mas não foi apresentado nesta tabela por ser considerado que a medição não foi feita da maneira correta.

Apenas um dos resultados se encontra na gama pretendida que é a resina 4 com o espessante 4, quase todas as resinas apresentam valores demasiados baixos que significa que elas escorreriam muito aquando da sua aplicação, apenas a resina 4 contraria esta tendência e se encontra no lado oposto, sendo demasiado viscosa, impedindo um bom nivelamento, verificado em aplicações horizontais. A resina 1 e 2 com o espessante 4 também apresentaram um ponto de cedência mais baixo que a formulação sem espessante. Denota-se que a introdução do espessante nem sempre faz aumentar o ponto de cedência, conforme-se se pode observar os resultados da resina 4. A resina sem espessante apresentou um ponto de cedência extremamente alto

e quando se introduzir o espessante este valor desceu. Por isso seria interessante variar a quantidade de espessante adicionada nas formulações de modo a avaliar a influência das quantidades de espessante em cada uma das resinas, no comportamento deste valor. Após a formulação final é recomendável verificar novamente o ponto de cedência da tinta e ajustar formulação conforme o necessário.

#### 4.5.2 Aderência

A aderência é um passo fundamental em cada teste que se faça. Sem aderência, a proteção anticorrosiva baixa significativamente, pois o substrato terá dificuldade em manter o revestimento. Os resultados da aderência em aço podem ser consultados na Tabela 4.29. Os resultados encontram-se em ordem crescente de classificação.

**Tabela 4.29- Resultados do teste de aderência em aço às diferentes formulações dos espessantes**

<i>Resina</i>	1		2		3		4		5	
<i>Classificação/espessante</i>	0	0	0	0	1	1	0	1	0	1
<i>Classificação/espessante</i>	0	1	0	1	1	3	0	2	0	4
<i>Classificação/espessante</i>	0	2	0	2	1	4	0	3	1	0
<i>Classificação/espessante</i>	0	3	0	3	2	2	0	4	1	2
<i>Classificação/espessante</i>	0	4	0	4	3	0	-	-	1	3

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

Após análise da Tabela 4.29 pode-se retirar várias ilações. Uma delas é que se a formulação não tem espessante, esta vai ter resultados iguais ou inferiores, nunca melhores, quando comparada às formulações com o espessante adicionado. A resina 4 não apresenta resultados para a formulação sem espessante pois aquando da sua aplicação, esta não filmificou uniformemente, sugerindo uma possível contaminação não esperada nesta tinta.

Também se denota pouca diferença de resultados entre espessantes dentro da mesma resina. Nas resinas 1, 2 e 4 todos obtiveram o mesmo resultado, resultado esse que se traduz em aderência máxima.

A resina 3 é a resina que apresentou piores resultados, não conseguindo obter uma classificação de 0 em nenhum dos casos de formulação. Foi a única que obteve classificações superiores a 1.

Na resina 5 é possível distinguir a composição química de espessantes que esta tem menos afinidade. Nos espessantes 2 e 3, ambas soluções hidrofóbicas modificadas de poliéter, obteve uma classificação de 1 quando nas restantes obteve uma classificação igual a 0.

### 4.5.3 Brilho

Em cada passo é realizado o teste de brilho, o brilho é uma propriedade desejada na formulação desta tinta e é importante verificar a variação que se obtém aquando de nova introdução de uma substância. Na Tabela 4.30 pode-se observar os resultados obtidos, organizados por ordem decrescente de brilho.

**Tabela 4.30 - Brilhos obtidos para as diferentes resinas com os diferentes espessantes a 60°**

<b>Resina</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>	
<i>Unidades de brilho /Espessante</i>	70,0	2	72,0	3	71,8	1	76,5	3	73,2	0
<i>Unidades de brilho /Espessante</i>	66,6	3	70,5	2	69,0	3	75,0	2	68,2	3
<i>Unidades de brilho /Espessante</i>	65,4	4	70,2	0	68,9	0	71,9	4	65,2	2
<i>Unidades de brilho /Espessante</i>	65,3	0	68,8	4	55,8	2	63,6	1	62,5	4
<i>Unidades de brilho /Espessante</i>	49,8	1	62,7	1	55,7	4	-	-	51,9	1

Analisando a Tabela 4.30 verifica-se que o espessante utilizado tem influência no brilho do revestimento. Esta variação pode ser positiva ou negativa, ou seja, em alguns casos com a adição do espessante o brilho aumentou, noutros o brilho diminuiu. Em alguns casos, a falta de dispersante originou o problema apelidado de “olho de peixe”, que são pequenos orifícios que surgem na superfície pintada devido a pequenas bolsas de ar existentes. Este fenómeno pode ser observado Figura 4.37.

Analisando o espessante 1 verifica-se que é aquele que em quase todos os casos tem menos brilho, menos quando adicionado à resina 3, que foi o espessante que fez com que se obtivesse o maior brilho. Contudo, em todos eles, verificou-se sempre a existência de pequenas partículas sólidas aquando da aplicação em substratos, ficando com uma superfície não uniforme e com uma aparência não atrativa, como se pode verificar pela Figura 4.38.

O espessante 4 foi o segundo espessante com menores valores de brilho em forma geral, à exceção da resina 3, em que foi o pior.

Os espessantes 2 e 3 foram aqueles que apresentaram maiores valores de brilho. Estes dois espessantes são muito parecidos na sua composição e daí a proximidade de valores obtidos.

Entre resinas, os valores de brilho obtidos são muito idênticos, sendo que existe pelo menos uma formulação em todas elas que permite afirmar que a tinta é de alto brilho (unidades de brilho > 70).

Em suma, não se pode afirmar que existe um espessante que de forma geral vai obter valores de brilho, pois cada um reage de maneira diferente com cada resina, mas existe uma tendência das soluções hidrofóbicas modificadas de poliéter apresentaram melhores performances neste campo.



**Figura 4.37 - Problema "olho de peixe" na resina 3 sem adição de espessante**



Figura 4.38 – Aspeto da aplicação da resina 3 com o espessante 1

#### 4.5.4 Escolha do espessante a usar com base nos testes realizados

Existem algumas avaliações visuais que se fazem quando do processo de produção da tinta. Uma das temáticas que se quer avaliar é a sedimentação após armazenagem. Para isso apenas basta que a tinta repouse uns dias e verificar a existência de partículas sólidas no fundo do recipiente. Uma das formulações em que se observou bastante este problema foi nos ensaios com a resina 1, em que todos os ensaios demonstram a existência de sedimentação. Isto leva a uma redefinição da formulação no que diz respeito a quantidades de espessante presentes na formulação.

Também se pode detectar incompatibilidades quando se aplica a tinta. Nesta fase de formulação um espessante destacou-se dos outros por apresentar de partículas sólidas. Esse espessante foi o espessante 1 e devido a essa incompatibilidade este espessante não vai poder prosseguir para a próxima fase de formulações.

Tendo todos estes fatores em conta seguiu-se as seguintes premissas para a escolha do melhor espessante para cada resina:

- I. Ter obtido a classificação de 0 no teste da aderência (se nenhuma formulação obteve a classificação de 0, a formulação escolhida deverá ser a formulação com melhor resultado para essa resina)
- II. O espessante 1 não pode ser escolhido devido a problemas de incompatibilidade
- III. Escolher o espessante que apresenta maior brilho. Se a diferença de brilho para o segundo espessante não for superior a 5 unidades e apresentar uma curva de escoamento melhor, esse deverá ser o escolhido.

Os espessantes escolhidos para cada resina com base nas premissas anteriormente referidas, podem ser consultados na Tabela 4.31.

Tabela 4.31 - Espessantes escolhidos em função de cada resina

Resina	Espessante
1	3
2	3
3	3
4	3
5	4

## 4.6 Seleção dos aditivos anticorrosivos

Uma das últimas fases deste projeto foi testar diferentes aditivos anticorrosivos.

A presença dos aditivos anticorrosivos faz todo o sentido quando o principal objetivo é o desenvolvimento de uma tinta com elevado índice de desempenho anticorrosivo, pois estes aditivos promovem, através de vários mecanismos diferentes a proteção anticorrosiva a longo termo.

Esta formulação difere um pouco da formulação previamente feita para os testes dos espessantes, foi feita a seguinte alteração:

- Ajuste na quantidade de espessantes, objetivando a não sedimentação das tintas.

No anexo A8 pode-se encontrar as características retiradas diretamente das fichas técnicas dos aditivos anticorrosivos (Tabela A. 6) assim como as percentagens usadas nas formulações por cada um (Tabela A. 7). Foram testados dois aditivos anticorrosivos (A e B) com duas dosagens diferentes; a cada um deles correspondem ao código de ensaio numerado de 1 a 4 (ver Tabela A.7). O código de ensaio 0 refere-se aos testes da formulação sem aditivo anticorrosivo.

### 4.6.1 Aderências

Sendo a tinta direta ao metal e sendo que os metais presentes nas indústrias nem sempre é aço, apesar de o ser na sua maioria, decidiu-se verificar a sua aplicabilidade a diferentes substratos. Para além do aço, testou-se a aderência em aço galvanizado e alumínio.

#### 4.6.1.1 Aço

Os resultados obtidos para a aderência da tinta num substrato de aço encontram-se na Tabela 4.32.

**Tabela 4.32 - Resultados do teste de aderência em aço às diferentes formulações dos aditivos anticorrosivos**

<b>Resina</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>	
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	0	1	0	1	0	2	0	2	0	1
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	0	2	0	2	0	4	0	3	0	2
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	0	3	0	3	1	0	0	4	0	3
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	0	4	0	4	1	3	1	1	0	4

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

Após apreciação dos resultados presentes na Tabela 4.32 em suma, os resultados são bastante satisfatórios, cumprindo o objetivo de haver pelo menos uma formulação em cada resina de serem completamente aderentes. O pior valor obtido foi a classificação igual a 1 e avaliando em pormenor esses 1, no anexo A10, verifica-se que no caso da resina 4, nas 3 leituras em duas delas obteve classificação igual a 0, tendo obtido numa das leituras, uma classificação igual a 2, o que pode significar um problema com a área onde foi efetuado o corte, podendo ter sido deficiente a limpeza do substrato. Quando os substratos apresentam algum tipo de gordura, a aderência da tinta reduz significativamente, por isso é que é necessária uma boa preparação do substrato.

#### **4.6.1.2 Aço galvanizado**

Os resultados obtidos para a aderência da tinta num substrato de aço galvanizado encontram-se na Tabela 4.33

**Tabela 4.33 - Resultados do teste de aderência em aço galvanizado às diferentes formulações dos aditivos anticorrosivos**

<b>Resina</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>	
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	0	1	0	0	0	3	0	3	0	0
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	0	2	0	1	0	4	0	4	0	2
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	0	3	0	2	1	2	5	0	0	4
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	0	4	0	3	2	0	5	1	1	3
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	2	0	0	4	2	1	5	2	2	1

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

Examinando as classificações da aderência em aço galvanizado presentes na Tabela 4.33, verifica-se que houve resultados bastante díspares entre si, havendo classificações de 0 a 5.

Avaliando a influência dos aditivos na promoção da aderência ao aço galvanizado, encontra-se um dado muito interessante. Quase todas as formulações que contêm o aditivo B apresentam uma classificação 0, excetuando o caso da resina 5 com o aditivo A a 1,25%. Com o aditivo A os resultados já não foram os mesmos.

Apenas a resina 2 conseguiu apresentar uma classificação igual a 0 em todos os ensaios. A resina 1 também conseguiu um excelente desempenho, apenas sobressaiu a falta do aditivo, que o fez ter classificação igual a 2. Aqui denota-se o efeito que os aditivos têm na função de promoverem a aderência ao substrato.

A resina 4 não apresentou afinidade para o aditivo A, observando-se uma enorme discrepância de resultados obtidos com os diferentes aditivos. Com o B tem a melhor aderência possível, com o aditivo A, não obteve aderência.

Na resina 5 verifica-se que quanto maior for a quantidade de aditivo na formulação, este ajudará na promoção da aderência, visto que com o mesmo aditivo, em concentrações diferentes, obteve-se resultados diferentes, tendo sempre melhores resultados na formulação com maior concentração de aditivo. Este efeito também se fez notar com a resina 3 onde a formulação com 1,25% de aditivo A teve uma classificação de 2 e a formulação com 2,5% de aditivo A teve uma classificação de 1.

### 4.6.1.3 Alumínio

Os resultados obtidos para a aderência da tinta num substrato de alumínio encontram-se na Tabela 4.34 .

**Tabela 4.34 - Resultados do teste de aderência em alumínio às diferentes formulações dos aditivos anticorrosivos**

<b>Resina</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>	
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	0	3	0	1	0	3	0	4	0	1
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	0	4	0	2	0	4	2	1	0	2
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	1	1	0	3	2	1	2	2	0	3
<i>Classificação/ Aditivo anticorrosivo</i>	1	2	0	4	2	2	5	0	0	4

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

Observando as classificações da aderência em alumínio, presentes na Tabela 4.34, verifica-se que houve resultados bastante díspares entre si, havendo classificações de 0 a 5.

Avaliando a influência dos aditivos na promoção da aderência a alumínio, encontra-se um dado muito interessante. Todas as formulações que contêm o aditivo B apresentam uma classificação 0. Com o aditivo A já não acontece o mesmo.

As resinas 2 e 5 apresentaram uma aderência formidável onde não obtiveram nenhuma classificação diferente de 0.

Nas resinas 1,3 e 4 nota-se que a aderência com o aditivo B resultaram numa classificação igual a 0, ao contrário do que sucedeu com o aditivo A. Na resina 1 a classificação para as formulações foram iguais a 1 e nas outras duas resinas iguais a 2. De realçar que a resina 4 sem qualquer tipo de aditivo não tem capacidade de aderir minimamente ao alumínio obtendo a pior classificação possível.

### 4.6.1.4 Comparação de aderência entre substratos

Objetivando saber qual a aderência de cada formulação em diferentes tipos de substrato, realizaram-se ensaios comparativos de aderência. Os resultados podem ser consultados na Tabela 4.35.

**Tabela 4.35 – Comparação de aderências em diferentes em substratos**

Código de ensaio	Aço	Aço galvanizado	Alumínio
R1.1.3.0	0	2	0
R1.1.3.1	0	0	1
R1.1.3.2	0	0	1
R1.1.3.3	0	0	0
R1.1.3.4	0	0	0
R2.2.3.0	0	0	0
R2.2.3.1	0	0	0
R2.2.3.2	0	0	0
R2.2.3.3	0	0	0
R2.2.3.4	0	0	0
R3.4.3.0	1	2	0
R3.4.3.1	0	2	2
R3.4.3.2	0	1	2
R3.4.3.3	1	0	0
R3.4.3.4	0	0	0
R4.3.3.0	0	5	5
R4.3.3.1	1	5	2
R4.3.3.2	0	5	2
R4.3.3.3	0	0	0
R4.3.3.4	0	0	0
R5.2.4.0	0	0	0
R5.2.4.1	0	2	0
R5.2.4.2	0	0	0
R5.2.4.3	0	1	0
R5.2.4.4	0	0	0
Soma de classificações	3	25	15

Analisando a Tabela 4.35 os resultados obtidos são bastante claros, o aço é o substrato mais indicado para as formulações realizadas. É nítido que o tratamento do aço por galvanização diminui a aderência das tintas, apesar de este tratamento permitir ao substrato que este tenha melhores propriedades anticorrosivas. O alumínio é o substrato que obteve um resultado intermédio neste teste. Não existe nenhum caso em que a aderência no aço tenha sido pior que os outros dois tipos de substratos.

Comparando o aço galvanizado com o alumínio, este obteve quase sempre pior classificação para a mesma formulação, apenas por 3 vezes isso não aconteceu. De notar que essas 3 vezes aconteceram com o mesmo aditivo, o aditivo A. Contudo não se pode afirmar que este aditivo tem uma maior afinidade com o aço galvanizado porque também por 3 vezes, com classificação um pouco pior, em formulações que contem este aditivo, obteve pior classificação do que no substrato de alumínio.

#### 4.6.2 Brilho

Os resultados obtidos para o brilho das diferentes formulações encontram-se na Tabela 4.36

Tabela 4.36 - Brilhos obtidos para as diferentes resinas com os diferentes aditivos anticorrosivos a 60°

<b>Resina</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>	
<i>Unidades de brilho /Aditivo Anticorrosivo</i>	84,1	1	74,0	2	78,6	3	72,0	4	74,0	2
<i>Unidades de brilho /Aditivo Anticorrosivo</i>	82,7	3	73,0	1	77,9	2	67,0	2	71,9	1
<i>Unidades de brilho /Aditivo Anticorrosivo</i>	82,2	0	72,6	4	77,1	1	66,0	3	70,6	0
<i>Unidades de brilho /Aditivo Anticorrosivo</i>	79,9	2	71,6	3	73,6	0	64,7	1	70,5	3
<i>Unidades de brilho /Aditivo Anticorrosivo</i>	77,5	4	71,5	0	70,9	4	64,2	0	69,5	4

Após estudo da Tabela 4.36 não se verifica uma tendência transversal de altos brilhos para os aditivos anticorrosivos usados. Contudo, de modo geral subiram os brilhos com a adição destes aditivos, à exceção da resina 4, quando comparados com os brilhos obtidos na fase anterior (a dos espessantes).

Fazendo a apreciação dos brilhos entre resinas, a resina 1 distanciou-se das outras, assumindo-se como a resina mais brilhante do grupo, mas sendo todas elas consideradas tintas de alto brilho. Esta resina obteve um ajuste na quantidade de espessante o que, aliando ao facto de os aditivos aumentarem o poder de brilho, surtisse grande aumento de brilho quando comparado à formulação anterior. Esta resina teve os melhores brilhos com menor quantidade de cada um dos aditivos.

A resina 2 e 5 vão de encontro ao esperado. Estas resinas são ambas acrílicas puras e foi nestas resinas que o aditivo A surtiu mais efeito, no que diz respeito ao brilho. Em ambos os casos, maior concentração deste aditivo favoreceu a propriedade.

A resina 3 e 4 obtiveram um maior brilho com o aditivo B mas a formulação seguinte que permitiu maior brilho foi uma formulação com o aditivo A. No caso da resina 3, o aditivo B com a maior concentração obteve o brilho mais baixo, o que denota a existência de um ponto ótimo quanto à quantidade a adicionar à formulação. Já na resina 4, o segundo maior brilho foi com a maior concentração do aditivo A, o que denota que grandes concentrações de aditivo podem ajudar a sobressair esta propriedade na resina 4.

#### 4.6.3 Comportamento à exposição ao nevoeiro salino

Para avaliar a performance anticorrosiva das diferentes formulações, teste preponderante para o objetivo de trabalho, recorreu-se a ensaios de nevoeiro salino.

Os resultados encontram-se organizados por resina nas Tabela 4.37, Tabela 4.38, Tabela 4.39, Tabela 4.40 e Tabela 4.41.

**Tabela 4.37 - Avaliação das formulações da resina 1 durante o teste do nevoeiro salino**

<b>Formulação</b>	<b>Classificação</b>
R1.1.3.0 300 µm	Inferior a C3-Baixo
R1.1.3.0 400 µm	Inferior a C3-Baixo
R1.1.3.1 300 µm	Inferior a C3-Baixo
R1.1.3.1 400 µm	Inferior a C3-Baixo
R1.1.3.2 300 µm	Inferior a C3-Baixo
R1.1.3.2 400 µm	Inferior a C3-Baixo
R1.1.3.3 300 µm	Inferior a C3-Baixo
R1.1.3.3 400 µm	Inferior a C3-Baixo
R1.1.3.4 300 µm	Inferior a C3-Baixo
R1.1.3.4 400 µm	Inferior a C3-Baixo

As formulações realizadas com a resina 1 obtiveram maus resultados, não conseguindo passar a primeira classificação possível, que equivale a 120 horas no nevoeiro salino. Nem a mudança de aditivo e concentrações diferentes, nem as espessuras diferentes, surtiram efeito para conseguir passar as 120 horas.

**Tabela 4.38 Avaliação das formulações da resina 2 durante o teste do nevoeiro salino**

<b>Formulação</b>	<b>Classificação</b>
R2.2.3.0 300 µm	Inferior a C3-Baixo
R2.2.3.0 400 µm	Inferior a C3-Baixo
R2.2.3.1 300 µm	Inferior a C3-Baixo

R2.2.3.1 400 µm	Inferior a C3-Baixo
R2.2.3.2 300 µm	Inferior a C3-Baixo
R2.2.3.2 400 µm	Inferior a C3-Baixo
R2.2.3.3 300 µm	Inferior a C3-Baixo
R2.2.3.3 400 µm	Inferior a C3-Baixo
R2.2.3.4 300 µm	Inferior a C3-Baixo
R2.2.3.4 400 µm	Inferior a C3-Baixo

As classificações obtidas pelas formulações na resina 2 foram igualmente maus aos da resina 1, não conseguindo ultrapassar as 120h no nevoeiro salino. Nem a mudança de aditivo e concentrações diferentes, nem as espessuras diferentes, surtiram efeito para conseguir passar as 120 horas de teste.

**Tabela 4.39 - Avaliação das formulações da resina 3 durante o teste do nevoeiro salino**

<b>Formulação</b>	<b>Classificação</b>
R3.4.3.0 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R3.4.3.0 400 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R3.4.3.1 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R3.4.3.1 400 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R3.4.3.2 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R3.4.3.2 400 µm	C3-Alto/ C4-Médio
R3.4.3.3 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R3.4.3.3 400 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R3.4.3.4 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R3.4.3.4 400 µm	C3-Alto/ C4-Médio

Das formulações da resina 3 obteve-se dois resultados positivos, que foram as formulações R3.4.3.2 e R3.4.3.4, ambas com uma aplicação de espessura húmida de 400µm. O objetivo das formulações era atingir o nível C4-Alto, ou seja, 720 horas, estas ficaram um pouco aquém, mas não muito longe do objetivo. São um bom indicador que com um melhor ajuste na formulação, serão capazes de lá chegar.

Não se verifica diferença de *performance* entre aditivos, sendo que quer o aditivo A e o aditivo B, conseguiram comportamentos idênticos, tendo uma formulação de cada passar as 480 horas.

Os resultados globais das formulações com a resina 3 foram sempre superiores comparativamente às resinas 1 e 2, demonstrando estar num patamar superior.

**Tabela 4.40 Avaliação das formulações da resina 4 durante o teste do nevoeiro salino**

<b>Formulação</b>	<b>Classificação</b>
R4.3.3.0 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R4.3.3.0 400 µm	C3-Alto/ C4-Médio
R4.3.3.1 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R4.3.3.1 400 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R4.3.3.2 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R4.3.3.2 400 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R4.3.3.3 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R4.3.3.3 400 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R4.3.3.4 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R4.3.3.4 400 µm	C3-Médio/ C4-Baixo

Analisando os valores presentes na Tabela 4.40 retira-se um dado interessante. Esta resina teve melhor resultado na formulação em que não continha aditivo anticorrosivo. Isto demonstra que nem todas as resinas tem compatibilidade com os diferentes aditivos anticorrosivos e neste caso verificou-se que a formulação com esta resina perdeu performance com a introdução destes. A formulação que mais resistiu ao teste foi aquela que não continha a presença de aditivos. Assim sendo, esta formulação tem um grau acrescido de dificuldade para poder elevar os níveis de *performance*. As formulações com a resina 4 vêm sempre mostrando resiliente com a introdução de novas substâncias, originando sempre alguns problemas ou propriedades indesejáveis.

**Tabela 4.41 - Avaliação das formulações da resina 5 durante o teste do nevoeiro salino**

<b>Formulação</b>	<b>Classificação</b>
R5.2.4.0 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R5.2.4.0 400 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R5.2.4.1 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R5.2.4.1 400 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R5.2.4.2 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R5.2.4.2 400 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R5.2.4.3 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R5.2.4.3 400 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R5.2.4.4 300 µm	C3-Médio/ C4-Baixo
R5.2.4.4 400 µm	C3-Médio/ C4-Baixo

A resina 5 demonstrou ser a que conteve desempenhos mais homogêneos, tendo obtido nas suas formulações sempre a mesma classificação de 240 horas.

De realçar que todas as placas reprovaram pelo mesmo motivo, empolamento no corte.

#### 4.6.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios EIS foram realizados segundo a norma ISO 16773. Os resultados irão ser apresentados por resina, da Figura 4.39 à Figura 4.43 , tendo os valores da resistência no tempo inicial e após 45 minutos de contacto com a solução de NaCl a diferentes frequências. Neste teste procura-se averiguar dois fatores: os que apresentam maior resistência, quer no tempo zero quer ao fim de 45 minutos e verificar aqueles que conseguiram uma menor perda de resistência entre os 0 e os 45 minutos, aqueles que demonstrarem valores mais idênticos é aquele que se prevê que terá melhor resistência à corrosão. A maior parte das informações que caracterizam a tinta encontram-se abaixo dos 10kHz e por isso avaliação se focará abaixo deste valor [41].

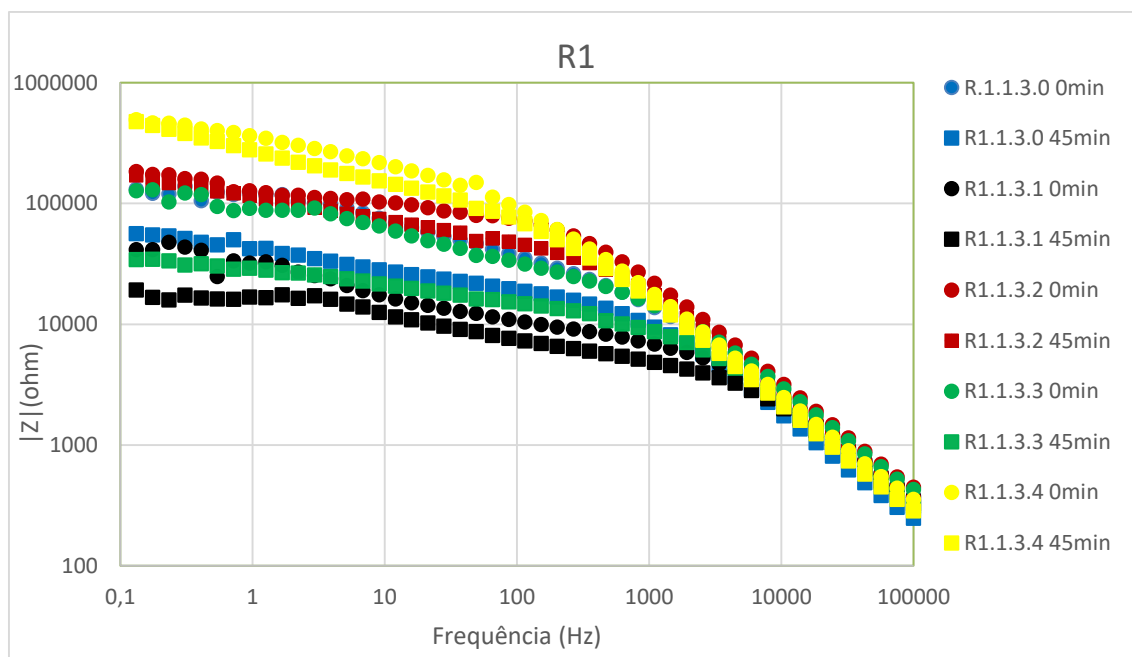
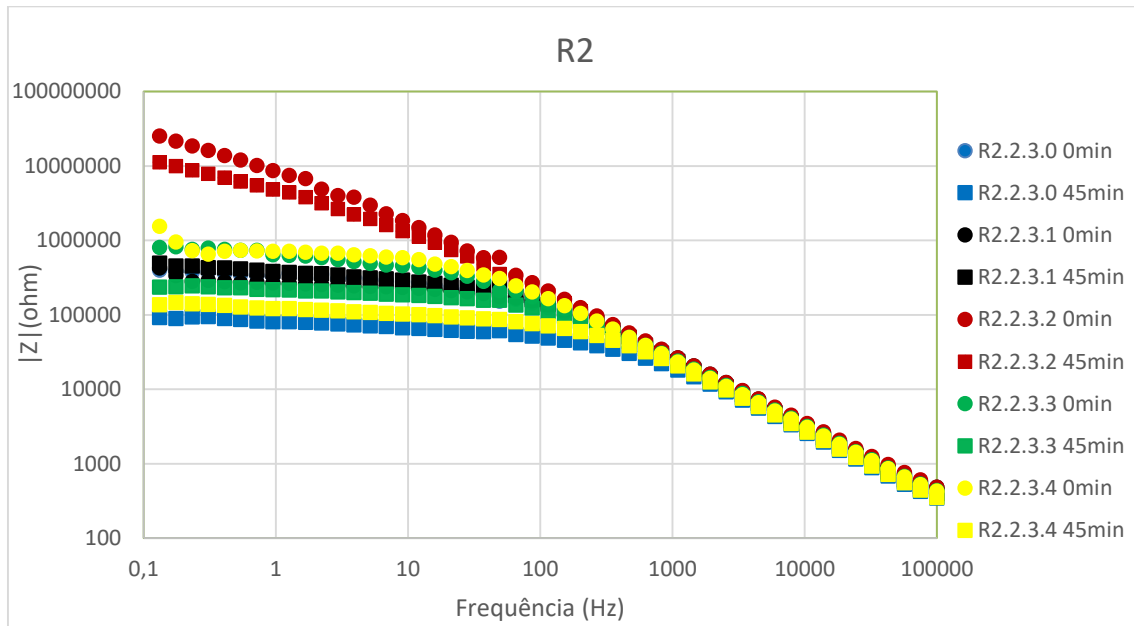


Figura 4.39 – Variação da resistência em função da frequência das várias formulações da resina 1

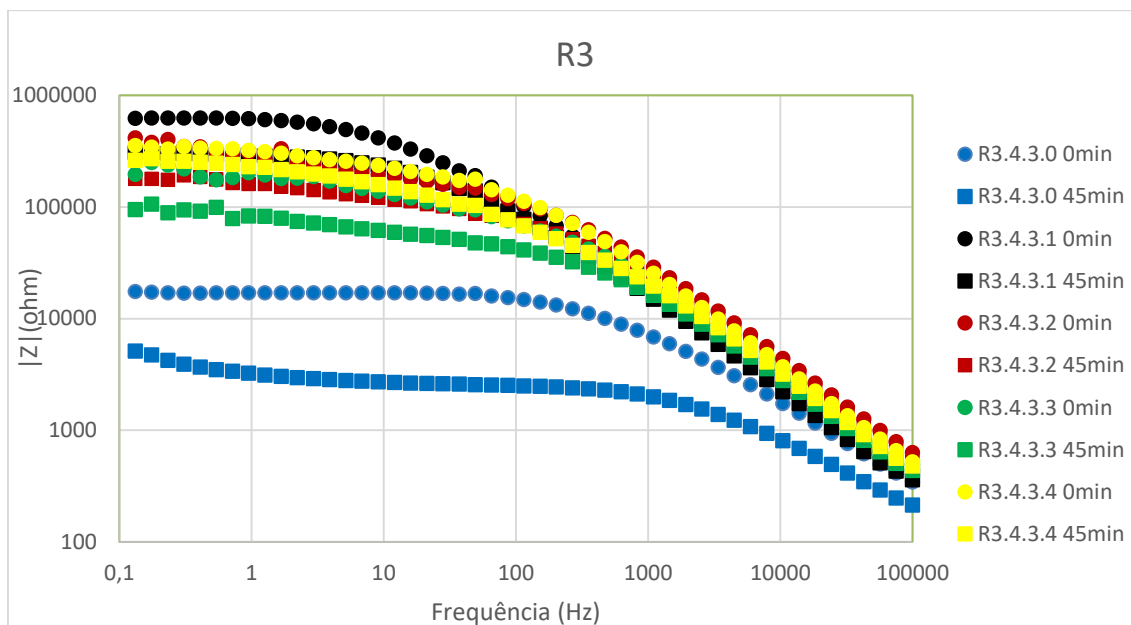
Analisando a Figura 4.39 verifica-se algumas diferenças entre as formulações. A formulação com o aditivo B a 2,5% demonstrou os melhores resultados das várias formulações com a resina 1. Foi aquele que apresentou valores mais altos de resistência e menor diferença entre o tempo 0 minutos e os 45 minutos. Contudo, o aditivo B em menor quantidade já não obteve o mesmo desempenho. Verifica-se uma tendência de quanto maior for a quantidade de aditivo maior será a resistência, se atentar nas formulações com o aditivo A o comportamento foi semelhante. Porém o

aditivo A na menor concentração apresentou piores desempenhos do que a formulação sem qualquer aditivo.



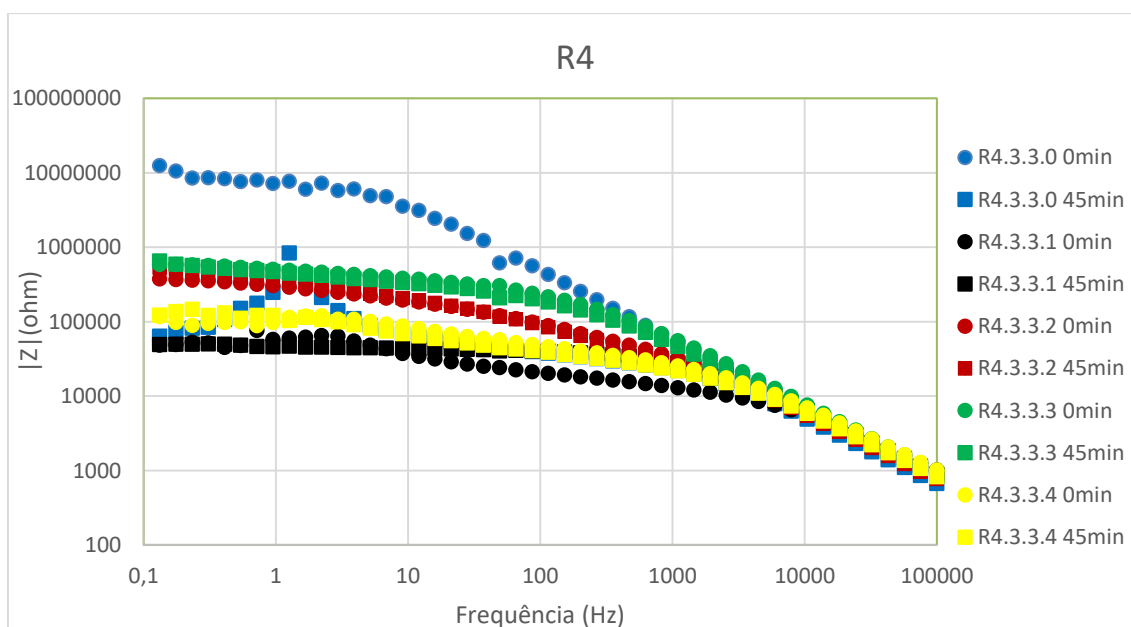
**Figura 4.40 - Variação da resistência em função da frequência das várias formulações da resina 2**

O comportamento observado pela resina 2, através da Figura 4.40 há uma formulação que se destaca positivamente, que é a que tem o aditivo A em maior concentração, a R2.2.3.2. Valores mais altos de resistência e menor intervalo de perda dos 0min para os 45min. O aditivo A mostrou ter bons resultados com a resina 2, na formulação com menor concentração também demonstrou um pequeno decaimento da resistência. Já o aditivo B apresentou piores resultados na formulação com maior concentração comparativamente à formulação que contém este aditivo em menor concentração. Verificou-se ainda que a introdução de qualquer um dos aditivos aumentou o desempenho das formulações.



**Figura 4.41 - Variação da resistência em função da frequência das várias formulações da resina 3**

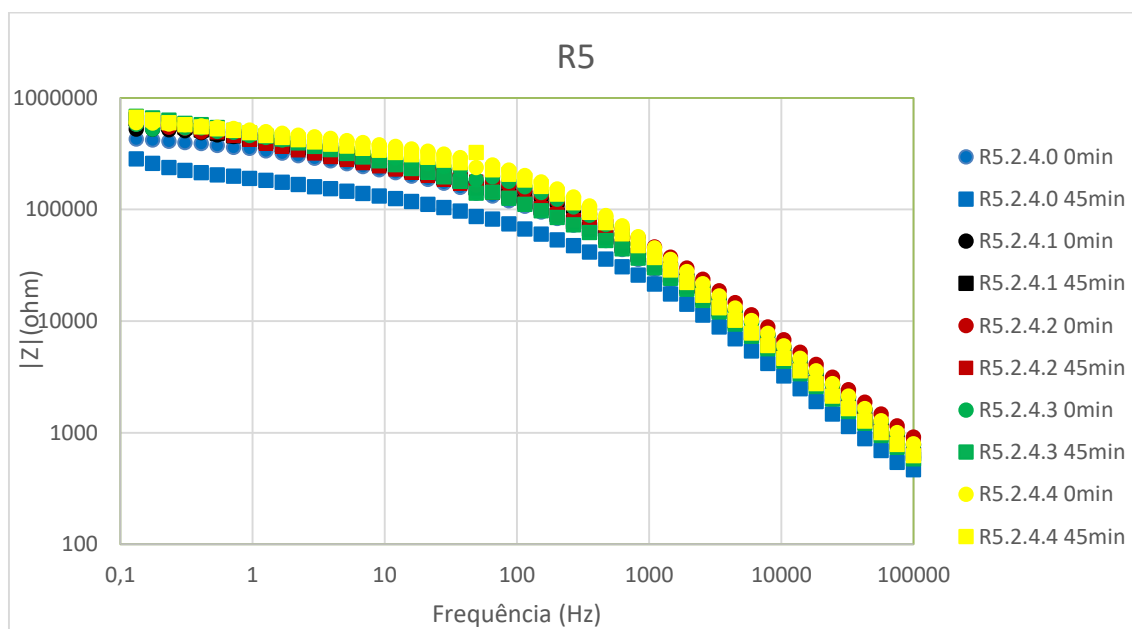
Na Figura 4.41 verifica-se nitidamente que a introdução dos aditivos anticorrosivos teve uma grande influência na resistência. Nesta resina, há duas formulações que se destacam, a formulação com o aditivo B a 2,5% e a formulação com o aditivo A a 1,25%. No entanto, em 45 minutos de ensaio, a formulação em que tem o aditivo B teve uma diminuição mais baixa de resistência, o que sugere que com a continuidade do ensaio em determinada altura, a resistência da R3.4.3.1 iria ter uma menor resistência que a R3.4.3.4. Assim sendo, a melhor formulação seria a R3.4.3.4.



**Figura 4.42 - Variação da resistência em função da frequência das várias formulações da resina 4**

Após estudo da Figura 4.42 existe um dado interessante, é que a formulação sem qualquer aditivo anticorrosivo demonstrou uma resistência no instante zero superior

a todas as outras. Contudo, foi a formulação que mais baixou o ser valor de resistência nos 45 minutos de ensaio. Quando se adicionou o aditivo a resistência inicial baixa, mas é mais constante no tempo. A longo prazo a formulação que teria mais capacidade de resistir à corrosão seria a formulação R4.3.3.3.



**Figura 4.43 - Variação da resistência em função da frequência das várias formulações da resina 5**

Como se pode ver pela Figura 4.43 as formulações com a resina 5 foram aquelas que apresentaram melhores resultados e pouca distinção entre si. A formulação sem qualquer aditivo foi aquela que menos perda de resistência verificou comparativamente com as outras resinas. A melhor formulação foi a do aditivo B com 2,5% mas com pequena diferenciação relativamente às outras formulações. Nesta resina o efeito sentido por ambos os aditivos é muito semelhante.

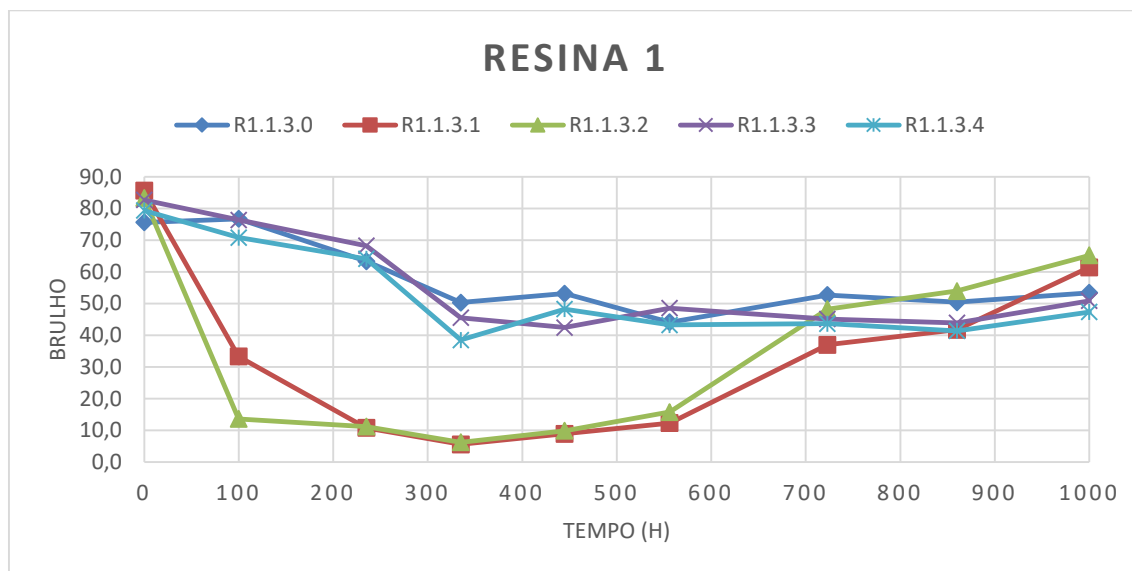
#### 4.6.5 Envelhecimento acelerado Q-UV

Quando uma tinta é submetida a este tipo de teste é expectável que as propriedades cromáticas variem com o tempo. Por isso optou-se por controlar duas variáveis, o brilho e a cor, duas propriedades que são visíveis a olho nu e são difíceis de manter constantes na intempérie do tempo.

##### 4.6.5.1 Brilho

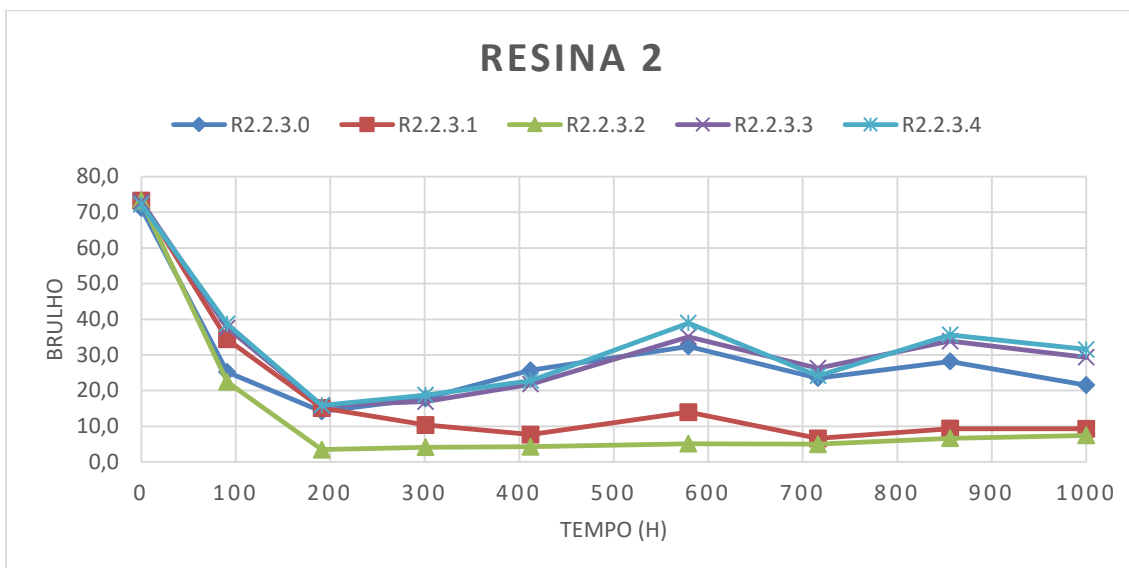
Neste subcapítulo irá ser apresentado as variações do brilho ocorridas durante o ensaio de envelhecimento acelerado a cada uma das resinas. Da Figura 4.44 à Figura 4.48 podem ser observados a variação do brilho ao longo do ensaio. Na Tabela 4.42,

em jeito de conclusão, apresenta as percentagens de brilho retidas ao fim de 1000 horas de ensaio.



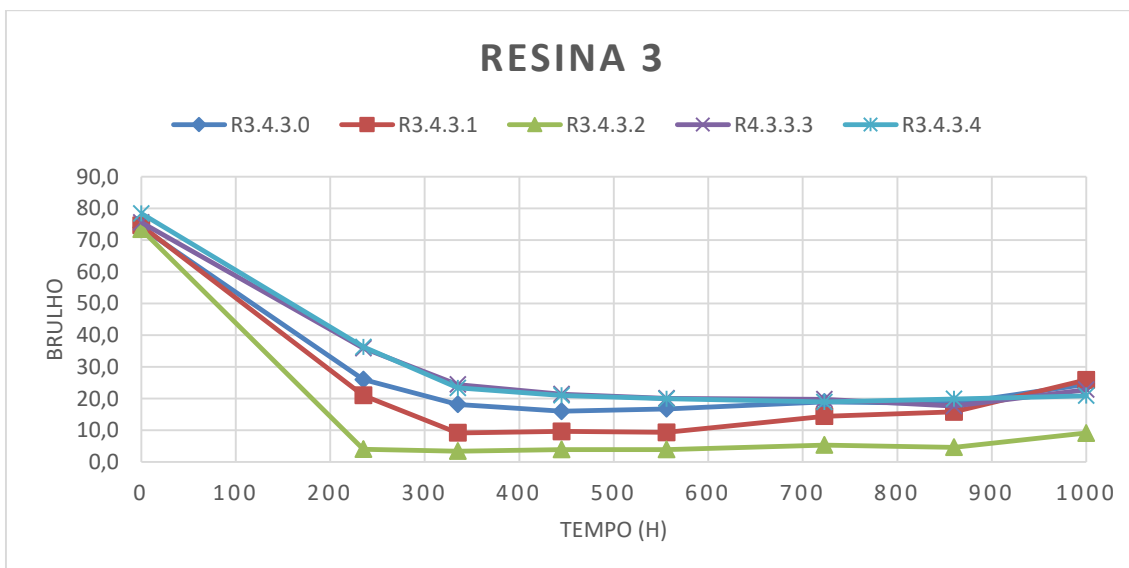
**Figura 4.44 – Variação do brilho das diferentes formulações da resina 1 ao longo do ensaio de envelhecimento artificial no QUV**

Observando a Figura 4.44 distingue-se comportamentos diferentes dos dois tipos de aditivos usados nas formulações. Denota-se o rápido decaimento dos brilhos nas formulações que têm o aditivo A, verificando uma diminuição maior na formulação que apresenta uma maior concentração deste aditivo. Por outro lado, também se verifica que as formulações com este aditivo a partir das 550 horas começaram a recuperar brilho, atingindo valores muito próximos das iniciais, recuperando mais a formulação que tinha maior concentração de aditivo anticorrosivo. Analisando o comportamento das outras quatro resinas tal comportamento não foi verificado. É possível que haja alguma reação com as substâncias presentes neste aditivo e as substâncias presentes na resina 1 após sofrer uma degradação inicial. Contudo, os valores finais de brilho não são tão distantes aos valores obtidos pelas formulações com o aditivo B. As formulações com o aditivo B apresentaram um decaimento menos acentuado do brilho. Tendo assim melhor desempenho comparativamente ao aditivo A. A formulação sem a presença de qualquer aditivo anticorrosivo apresentou um comportamento mais linear, tendo conseguido brilhos superiores às formulações com o aditivo B no fim das 1000 horas de ensaio e uma menor percentagem de brilho perdido também.



**Figura 4.45 - Variação do brilho das diferentes formulações da resina 2 ao longo do ensaio de envelhecimento artificial no QUV**

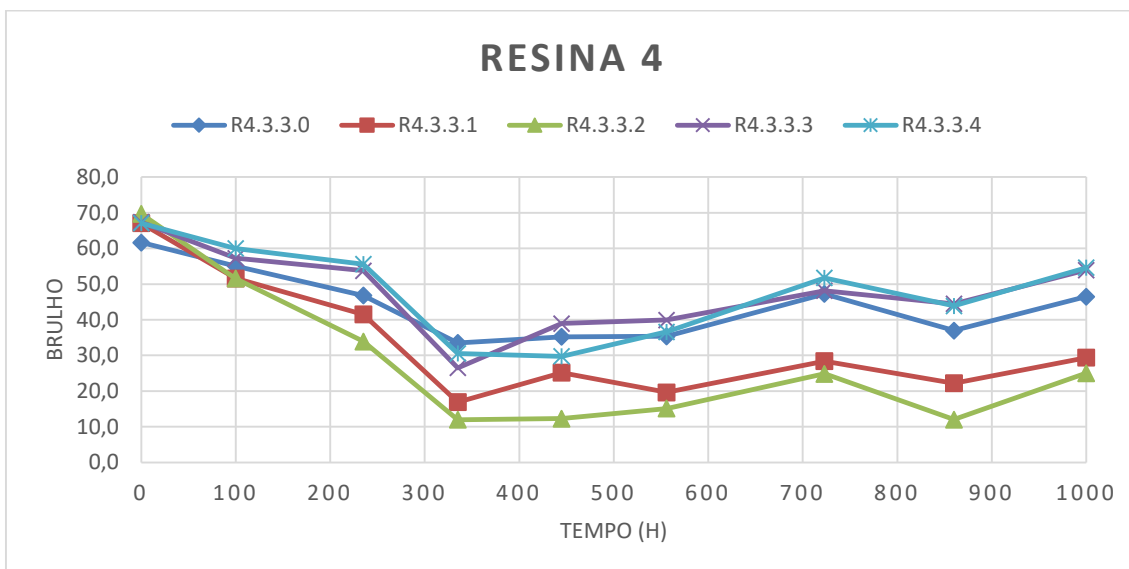
Analisando a Figura 4.45 é nítida a diferença de comportamentos dos aditivos. O aditivo B apresentou melhores desempenhos, perdendo menos brilho que o aditivo A e conferindo uma maior proteção que a formulação sem o aditivo anticorrosivo. As formulações com o mesmo aditivo apresentaram valores muito idênticos de brilho final, denotando uma baixa influência da quantidade introduzida.



**Figura 4.46 – Variação do brilho das diferentes formulações da resina 3 ao longo do ensaio de envelhecimento artificial no QUV**

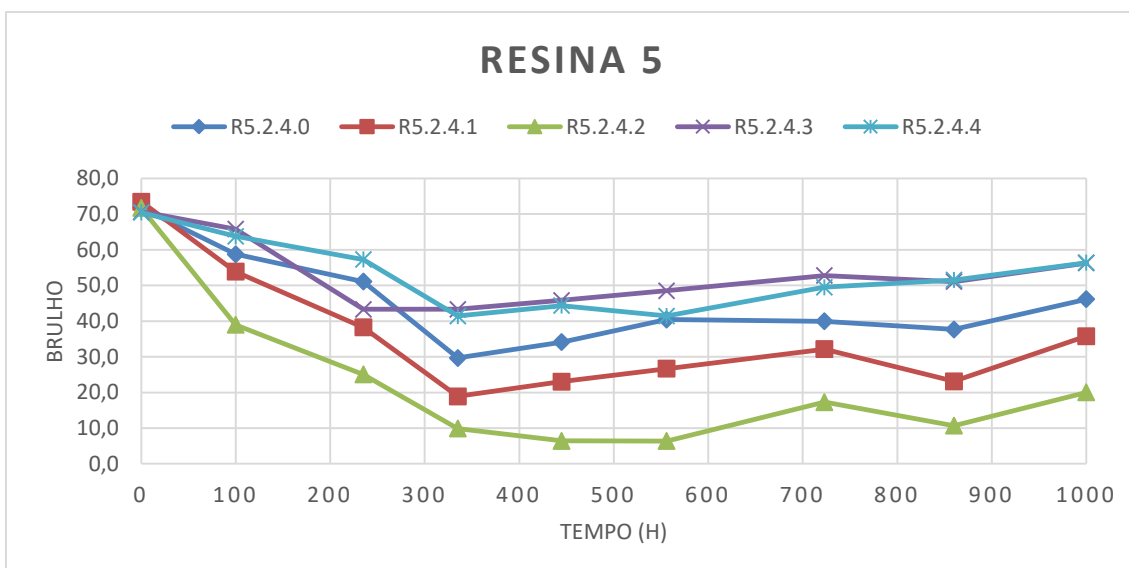
Após análise da Figura 4.46 é possível distinguir os comportamentos das diferentes formulações. O aditivo A foi o que demonstrou menor capacidade de preservar o brilho nas horas iniciais do processo. Este aditivo em maior concentração foi o que obteve pior resultado, mas por outro lado, foi com este aditivo, na formulação

com menor concentração que apresentou maior desempenho. Contudo, os valores foram muito próximos às formulações com o aditivo B e este aditivo apresentou um comportamento mais regular. As diferenças das formulações com aditivo B são quase imperceptíveis.



**Figura 4.47 – Variação do brilho das diferentes formulações da resina 4 ao longo do ensaio de envelhecimento artificial no QUV**

Na resina 4 o comportamento dos diferentes aditivos é nitidamente diferente, como se pode constatar pela Figura 4.47. O aditivo A mostrou ter desempenho inferior ao aditivo B neste ensaio. À medida que a quantidade do aditivo A presente na formulação era maior, menor foi a capacidade de reter o brilho do revestimento. O aditivo B, apresentou um comportamento semelhante nas duas quantidades.



**Figura 4.48 - Variação do brilho das diferentes formulações da resina 5 ao longo do ensaio de envelhecimento artificial no QUV**

A resina 5 apresenta resultados semelhantes ao que aconteceu na resina 4. O aditivo A teve pior desempenho comparativamente ao aditivo B e à formulação sem

aditivo. O aditivo A na concentração maior apresentou resultados piores enquanto nas formulações com o aditivo B as diferenças são quase imperceptíveis.

Fazendo uma análise global e de forma sucinta o aditivo B apresentou melhores resultados, apesar de que nas resinas 1 e 3 apresentem uma taxa de retenção de brilho superiores com o aditivo A. Na resina 3 a diferença é tao ínfima que a escolha do aditivo mais indicado para a formulação recai no aditivo B, que apresentou um comportamento mais uniforme ao longo do ensaio. O mesmo raciocínio aplica-se a resina 1, onde as formulações com o aditivo A apresentaram brilhos abaixo de 10 unidades de brilho, retirando quase todo o brilho existente. Por esse motivo, também é considerado que o aditivo B obteve um melhor desempenho.

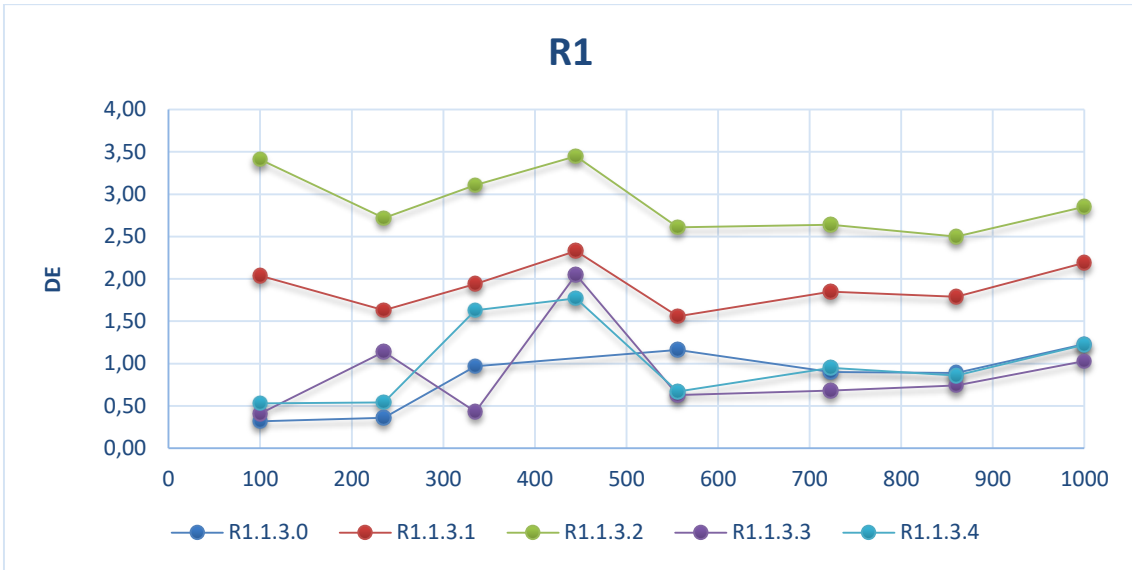
De salientar que se pode ainda retirar informações sobre a capacidade de retenção de brilho das próprias resinas, através da Tabela 4.42, onde realça-se uma diferença muito grande das resinas 2 e 3 para as restantes. Estas resinas apresentam baixa capacidade de reter o brilho.

**Tabela 4.42 - Percentagens de brilho retido nas diferentes formulações ao fim de 1000 horas**

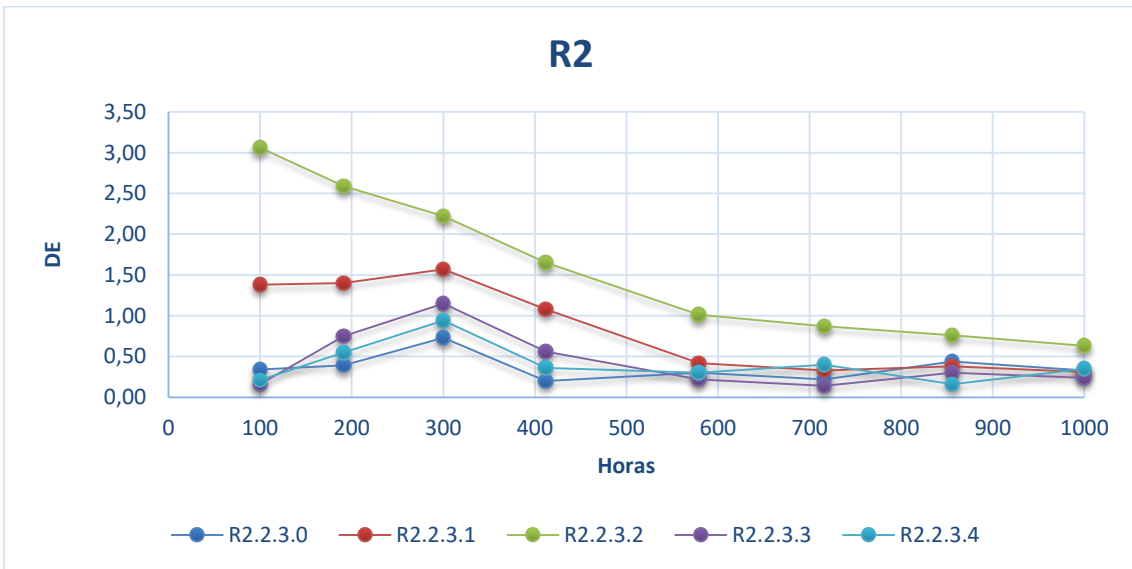
<b>Código de ensaio</b>	<b>Resina 1</b>	<b>Resina 2</b>	<b>Resina 3</b>	<b>Resina 4</b>	<b>Resina 5</b>
<b>0</b>	70,7%	30,2%	33,2%	75,5%	64,3%
<b>1</b>	71,7%	12,7%	34,7%	43,8%	48,7%
<b>2</b>	78,3%	10,2%	12,4%	35,9%	27,9%
<b>3</b>	61,6%	40,2%	30,2%	80,1%	79,6%
<b>4</b>	59,7%	43,7%	26,7%	81,4%	80,0%

#### **4.6.5.2 Cor**

Neste subcapítulo irá ser apresentado as variações da cor ocorridas durante o ensaio de envelhecimento acelerado a cada uma das resinas. Nos gráficos seguintes, da Figura 4.49 à Figura 4.53 está a variação das propriedades colorimétricas das varias formulações, consoante a resina.



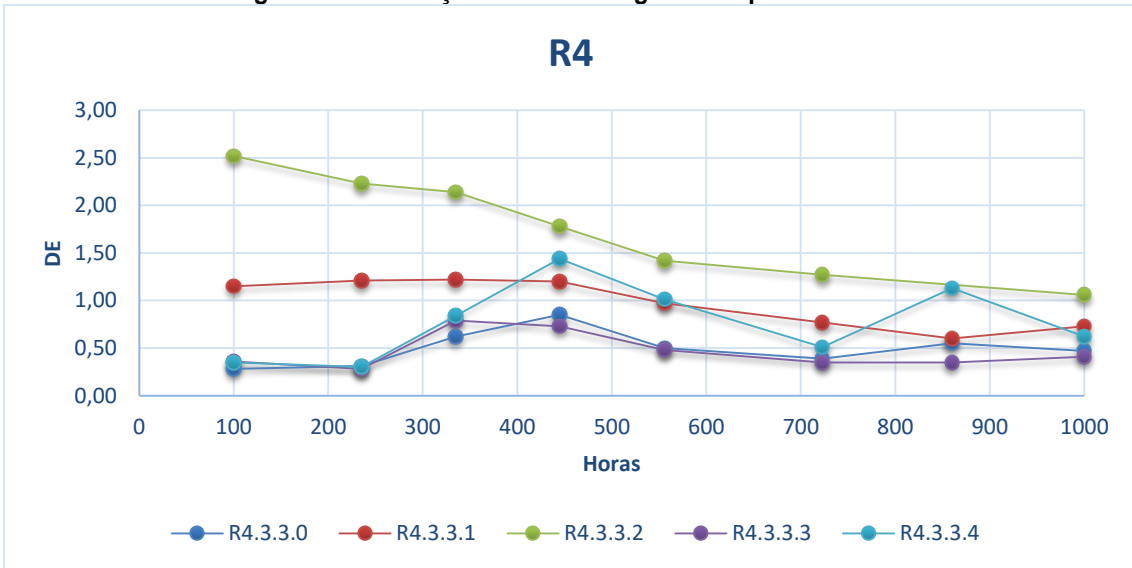
**Figura 4.49 – Variação do DE ao longo do tempo na resina 1**



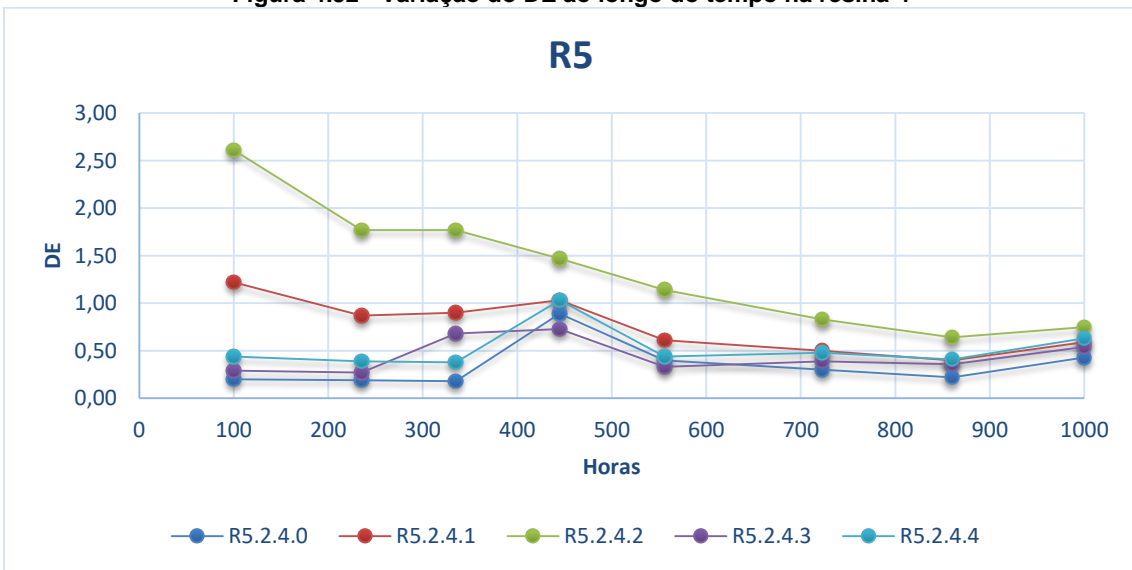
**Figura 4.50 - Variação do DE ao longo do tempo na resina 2**



**Figura 4.51 - Variação do DE ao longo do tempo na resina 3**



**Figura 4.52 - Variação do DE ao longo do tempo na resina 4**



**Figura 4.53 - Variação do DE ao longo do tempo na resina 5**

Na Figura 4.49 observa-se a diferença de desempenho dos diferentes aditivos. O aditivo A em toda a duração do ensaio apresentou menor capacidade de resistir ao teste, ficando visivelmente mais amarelo que as outras formulações. Verifica-se também que quanto maior for a concentração deste aditivo, maior é a mudança das propriedades colorimétricas. As formulações com o aditivo B demonstraram ter a mesma capacidade de resistência de variação de cor que a formulação sem qualquer aditivo.

A Figura 4.50 mostra idênticos resultados ao que foi observado na resina 1. O aditivo A continua a ser o aditivo que menos capacidade tem de resistir a este ensaio, resultado acentuado com maior concentração aditivo. O aditivo B apresenta valores de DE relativamente baixos, verificando-se assim pouca diferença para as propriedades colorimétricas iniciais.

A variação das propriedades colorimétricas na resina 3, estão demonstradas no gráfico presente da Figura 4.51. Mais uma vez, se verifica a mesma tendência que a resina 1 e 2 demonstraram, com o aditivo A a ser menos capaz de aguentar as propriedades colorimétricas iniciais. Contudo, no fim do ensaio, às 1000 horas o DE é muito baixo para todas as formulações, que se traduz em poucas diferenças colorimétricas relativamente à inicial. Assim, o melhor aditivo neste teste para esta resina é o aditivo B, onde as quantidades pouca influência tiveram.

As resinas 4 e 5, através da observação da Figura 4.52 e Figura 4.53, verifica-se mais uma vez um melhor desempenho do aditivo B. Importante ressaltar o facto de que a concentração do aditivo B teve uma diferença visível Figura 4.52, obtendo ligeiramente resultados piores na formulação em que tem maior concentração.

Analisando as resinas sem adição de qualquer aditivo, a resina 1 destaca-se negativamente, perdendo mais propriedades colorimétricas que as outras resinas do lote.

O aditivo A em todas as resinas teve um comportamento pior, principalmente nas primeiras horas de ensaio, e isso sugere que a composição deste aditivo é muito diferente da aditivo B, apesarem de parecerem iguais ao ler a ficha técnica.

#### **4.6.6 Escolha do aditivo anticorrosivo a usar com base nos testes realizados**

Existem algumas avaliações visuais que se faz aquando do processo de produção da tinta. Uma das temáticas que se quer avaliar é a sedimentação de uma tinta após armazenagem. Para isso apenas basta que a tinta repouse uns dias e verificar a existência de partículas sólidas no fundo do recipiente. Uma das tintas que se observou bastante este problema foi na resina 5, em que quase todos os ensaios

demonstram a existência de sedimentação. Isto leva a uma redefinição da formulação no que diz respeito a quantidades de espessante presentes na formulação.

Também se pode detetar incompatibilidades quando se aplica a tinta. O aditivo tipo B demonstrou ser um aditivo de difícil incorporação, tendo que se aumentar ligeiramente o tempo de dispersão mecânica. Quando se aplicava a tinta com este aditivo as aplicações tinham tendência a ter na sua superfície partículas sólidas. Este efeito notava-se mais quanto maior fosse a quantidade adicionada. Contudo, os sistemas de filtragem presentes na linha de produção, assegurariam a qualidade do produto. Ainda assim, de forma a não aumentar as perdas na linha de produção, seria indicado ajustar este problema na fase de formulação, como por exemplo a realização de uma pré-solução de forma a não entrar muito concentrado no misturador, evitando uma reação mais intensa.

Por isso a formulação escolhida, sendo a mais capaz de cumprir os objetivos propostos, foi a R3.4.3.4.

## 4.7 Seleção da concentração do aditivo anticorrosivo

Com o intuito de verificar a influência da concentração do aditivo anticorrosivo nas propriedades da tinta, fez-se uma bateria de testes com base na formulação escolhida, a R3.4.3.4, em que apenas se irá variar o valor da concentração do aditivo B. As concentrações usadas foram 2,50%, 3,75% e 5,00%.

### 4.7.1 Comportamento à exposição ao nevoeiro salino

Para avaliar a performance anticorrosiva das diferentes formulações, teste preponderante para o objetivo de trabalho, recorreu-se a ensaios de nevoeiro salino. O ensaio foi realizado a duas espessuras húmidas diferentes, 300  $\mu\text{m}$  e 400  $\mu\text{m}$ . Os resultados encontram-se na Tabela 4.43.

Tabela 4.43 - Avaliação das formulações finais durante o teste do nevoeiro salino

Formulação	Classificação
R3 2,50% 300 $\mu\text{m}$	C3-Médio/ C4-Baixo
R3 2,50% 400 $\mu\text{m}$	C3-Alto/ C4-Médio
R3 3,75% 300 $\mu\text{m}$	C3-Baixo
R3 3,75% 400 $\mu\text{m}$	C3-Médio/ C4-Baixo
R3 5,00% 300 $\mu\text{m}$	C3-Baixo
R3 5,00% 400 $\mu\text{m}$	C3-Baixo

Analisando a Tabela 4.43 pode-se retirar a seguinte conclusão: nem sempre mais é melhor. Isto é, aumentou-se a quantidade dos aditivos anticorrosivos na formulação e verificou-se uma tendência negativa dos resultados, resistindo cada vez menos ao teste do nevoeiro salino. No anexo A9, o fornecedor indicava que para este aditivo que as quantidades ótimas estariam entre o 1% e os 2%, e sendo as dosagens acima do recomendado expectava-se uma diminuição do desempenho, o que ficou bem patente neste ensaio.

#### 4.7.2 Aderência

Os resultados obtidos para a aderência da tinta num substrato de aço para formulações em que se variava a quantidade de aditivo anticorrosivo encontram-se na Tabela 4.44.

**Tabela 4.44 – Aderência das diferentes formulações**

<b>Formulação</b>	<b>Avaliação (média)*</b>
<b>R3 2,50%</b>	0
<b>R3 3,75%</b>	0
<b>R3 5,00%</b>	0

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

A variação da percentagem de aditivo anticorrosivo mostrou não provocar alterações nas capacidades de aderência ao substrato de aço, tendo obtido em todos os casos uma classificação de 0, a melhor que se poderia obter.

#### 4.7.3 Dureza

As durezas obtidas para as diferentes formulações em que se variava a quantidade de aditivo anticorrosivo podem ser consultadas na Tabela 4.45.

**Tabela 4.45 – Dureza das diferentes formulações após 4 dias de cura**

<b>Formulação</b>	<b>Oscilações (média)</b>
<b>R3 2,50%</b>	158
<b>R3 3,75%</b>	151
<b>R3 5,00%</b>	145

Ao analisar a Tabela 4.45 verifica-se uma tendência nos resultados que é quanto mais aditivo, mais a dureza baixa. Sendo a dureza uma propriedade desejável a

quantidade de aditivo terá que ser racionalizada em conjunto com as outras propriedades, objetivando uma minimização de quantidade introduzida.

Comparando as durezas das diferentes formulações presentes na Tabela 4.45 com as durezas presente na Tabela 4.4, que corresponde aos esquemas de pintura que a Barbot dispõe presentemente, verifica-se que se encontram ao mesmo nível de dureza que o esquema de pintura número 3, que é o esquema com a resina acrílica. As resinas acrílicas demonstram ter uma dureza inferior comparando-as a esquemas de pintura que contenham resinas alquídicas e/ou esquemas que contenham epóxi-poliuretano.

#### 4.7.4 Resistência ao impacto

As resistências ao impacto obtidas para as diferentes formulações em que se variava a quantidade de aditivo anticorrosivo podem ser consultadas na Tabela 4.46.

**Tabela 4.46 – Resistência ao impacto das diferentes formulações**

Formulação	Peso (kg)	Altura (cm)	Energia de impacto (Nm)
R3 2,50%	1	40	3,92
R3 3,75%	1	58	5,69
R3 5,00%	1	65	6,38

Examinado a Tabela 4.46 verifica-se uma propensão de que quanto maior for a quantidade de aditivo presente na formulação maior capacidade terá o revestimento de resistir a um impacto sem fissurar. Sendo a resistência ao impacto uma propriedade desejável a quantidade de aditivo terá que ser racionalizada em conjunto com as outras propriedades, objetivando uma maximização de quantidade introduzida.

Relacionando os resultados presentes na Tabela 4.46 com os resultados presentes na Tabela 4.5 verifica-se que formulação realizada encontra-se num patamar positivo superando claramente os sistemas alquídicos e o sistema acrílico, ficando no mesmo patamar que o esquema 5, composto por epóxi zinco e o acabamento em poliuretano.

#### 4.7.5 Embutido

Os resultados do ensaio de embutido para as diferentes formulações em que se variava a quantidade de aditivo anticorrosivo podem ser consultadas na Tabela 4.47.

**Tabela 4.47- Embutido diferentes formulações**

Formulação	Média das leituras(mm)
R3 2,50%	>1,20
R3 3,75%	>1,20

**R3 5,00%****>1,20**

Considerando os valores obtidos na Tabela 4.47 sucede que todos os provetes aguentaram a pressão máxima antes de a placa ficar danificada. A partir dos dados não dá para tirar nenhuma conclusão quanto à influencia da concentração do aditivo.

Estes resultados permitem afirmar que estas formulações obtiveram melhores resultados do que 3 esquemas presentes na Tabela 4.6.

#### 4.7.6 Flexibilidade da tinta

Para a avaliação da flexibilidade da tinta, recorreu-se ao mandril cónico. Os resultados obtidos as diferentes formulações em que se variava a quantidade de aditivo anticorrosivo podem ser consultadas na Tabela 4.48.

**Tabela 4.48 - Resultado dos ensaios de dobragem com o mandril cónico**

<b>Formulação</b>	<b>Resultado</b>
<b>R3 2,50%</b>	não fissurou
<b>R3 3,75%</b>	não fissurou
<b>R3 5,00%</b>	não fissurou

Os resultados obtidos, presentes na Tabela 4.48, demonstram a grande flexibilidade da tinta, não fissurando em nenhuma parte do provete.

Estes resultados permitem afirmar que estas formulações apresentaram maior flexibilidade que os sistemas alquídicos, únicos dos sistemas testados na Tabela 4.7 que apresentaram fissurações.

#### 4.7.7 Resistência à abrasão

Na Tabela 4.49 encontram-se os resultados do ensaio de resistência à abrasão.

**Tabela 4.49 - Resultados do ensaio da determinação à resistência à abrasão nas formulações teste**

<b>Formulação</b>	<b>Massa perdida após 1000 ciclos (g)</b>
<b>R3 2,50%</b>	0,181
<b>R3 3,75%</b>	0,174
<b>R3 5,00%</b>	0,163

Após observação dos valores presentes na tabela denota-se uma pequena tendência de que quanto maior for a concentração de aditivo anticorrosivo na formulação começa-se a ganhar uma maior resistência à abrasão.

Contrastando com os valores presentes na Tabela 4.8 os valores obtidos na formulação realizada apresentam-se num patamar positivo, resistindo mais que os sistemas alquídicos e o acrílico. Contudo, os sistemas epóxi ainda conseguiram obter uma significativa maior resistência à abrasão

#### 4.7.8 Resistências químicas

Na Tabela 4.50 pode ser ver as alterações sofridas de cada esquema com os diferentes produtos de ensaio e na Tabela 4.51 a intensidade com que ocorreram segundo a norma ISSO 4628.

**Tabela 4.50 - Resultados obtidos da determinação da resistência aos líquidos para as diferentes formulações**

<b>Sistema de pintura\Substância utilizada</b>	<b>Ácido fosfórico</b>	<b>Acetona</b>	<b>Gasóleo</b>	<b>Óleo máquina</b>
<b>R3. 2,50%</b>	Perceptível branqueamento da superfície	Retirou revestimento	Deterioração da superfície	Nenhum efeito visível
<b>R3. 3,75%</b>	Muito ligeiro branqueamento da superfície	Retirou revestimento	Deterioração da superfície	Nenhum efeito visível
<b>R3. 5,00%</b>	Muito ligeiro branqueamento da superfície	Retirou revestimento	Deterioração da superfície	Muito ligeiro branqueamento da superfície

**Tabela 4.51 - - Classificação da intensidade das alterações observadas de acordo com a ISO 4628**

<b>Sistema de pintura\Substância utilizada</b>	<b>Ácido fosfórico</b>	<b>Acetona</b>	<b>Gasóleo</b>	<b>Óleo máquina</b>
<b>R3. 2.50%</b>	2	5	3	0
<b>R3. 3.75%</b>	1	5	5	0
<b>R3. 5,00%</b>	1	5	5	1

Todas as formulações reagiram com acetona, retirando massa/espessura de revestimento. Com o óleo de máquina todas resistiram completamente, a não ser a formulação com 5,00% de aditivo, que mostrou uma ligeira diferença de cor, quase imperceptível.

Com o gasóleo verificou-se diferença entre formulações. A formulação com menor quantidade de aditivo resistiu mais. Este líquido é de grande importância porque

o gasóleo encontra-se em diversas áreas e/ou equipamentos e convém ter um revestimento que não sofra deterioração entrando em contacto com este líquido.

Com o ácido fosfórico a tendência inverteu-se e a formulação com menor percentagem de aditivo apresentou menor capacidade de resistir a este líquido, mas de forma não significativa. Apenas se notou visivelmente um pouco mais de exfoliação que o tornou ligeiramente mais branco.

De um modo geral a formulação que obteve um pior desempenho foi a formulação com 5,00% de aditivo anticorrosivo, onde verificou-se uma alteração do revestimento com todos os líquidos em teste, e a formulação que esteve melhor foi a que tinha 2,50%. Contudo, as diferenças não são muito grandes. Na Figura 4.54 e Figura 4.55 pode-se observar visivelmente o estado dos provetes ao fim de 24 horas de ensaio com os diferentes líquidos.

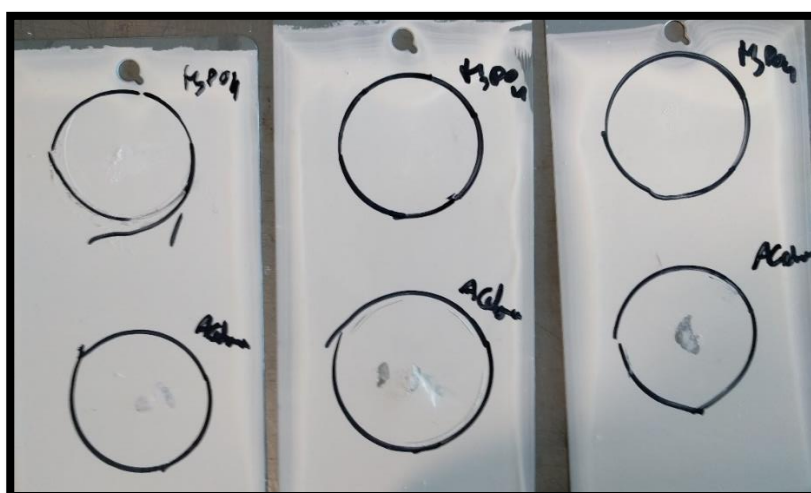


Figura 4.54 – Provetes ao fim de 24 horas em contacto com o ácido fosfórico (em cima) e a acetona (em baixo)



Figura 4.55 - Provetes ao fim de 24 horas em contacto com óleo (em cima) e gásleo (em baixo)

#### 4.7.9 Escolha da melhor formulação com base nos testes efetuados

A escolha quantidade de aditivo a introduzir após os testes efetuados torna-se uma escolha fácil e óbvia. Tendo em conta o objetivo do projeto a quantidade a adicionar de aditivo anticorrosivo é de 2,5%. Esta formulação apresentou resultados bem superiores no teste de nevoeiro salino, teste com importância mais alta neste conjunto de testes. Ainda sim, nos outros testes obteve resultados superiores, ficando abaixo das outras formulações apenas na resistência ao impacto e na resistência à abrasão.

#### 4.8 Comparação de sistemas atuais com formulação final escolhida

Por fim, no último capítulo de resultados, é apresentada uma tabela comparativa da formulação final escolhida, com os sistemas de pintura inicialmente testados disponíveis no mercado pela Barbot S.A. Os valores dos diferentes ensaios podem ser consultados na Tabela 4.52.

**Tabela 4.52 – Comparação dos resultados obtidos em diferentes testes**

		<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>Formulação Final</b>
<b>Aderência</b>		0	0	0	0	0	0
<b>Dureza (s)</b>		179	179	160	285	292	158
<b>Resistência ao impacto (Nm)</b>		1,77	1,86	1,86	>19,62	5,79	3,92
<b>Embutido (mm)</b>		0,87	0,88	>1,20	>1,20	1,11	>1,20
<b>Flexibilidade (cm)*</b>		10	15,5	-	-	-	-
<b>Resistência à abrasão (g)</b>		0,515	0,243	0,365	0,095	0,087	0,181
<b>Nevoeiro salino (h)</b>		480	720	240	720	720	480
<b>Resistência química</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	2	2	1	0	2
	Acetona	5	5	5	4	0	5
	Gasóleo	0	0	0	0	0	3
	Óleo	1	1	0	0	0	0
<b>Rendimento (€/m<sup>2</sup>) **</b>		---	---	---	---	---	---

\*O traço (-) representa que não fissurou

\*\* Por questões de confidencialidade os valores não serão mostrados

A formulação final deste projeto enquadra-se bem na gama de oferta de produtos da Barbot. Analisando bem os resultados obtidos nos diferentes testes a formulação final tem as suas virtudes, mas também alguns aspetos menos bons.

Um dos fatores muito importantes para uma tinta ter sucesso no mercado, é o preço. A nível de preço encontra-se a meio da tabela. A formulação final comparada ao esquema 3, que é a resina acrílica, apresenta mais argumentos para vingar. Em todos os campos de ensaios, a formulação final tem igual ou melhor performance que o esquema de pintura 3, perdendo apenas na resistência ao gasóleo. Uma das características do esquema de pintura 3 é que dá para aplicar numa gama de substratos alargados, não só substratos metálicos. A formulação desenvolvida não foi aplicada em outras superfícies se não metais. Se der, o esquema 3 fica sem argumentos para a formulação desenvolvida.

Os esquemas 4 e 5 apresentam resultados muito melhores que a formulação final, e por isso mesmo um preço mais alto.

Os esquemas alquídicos, que são o E1 e o E2, apresentam um baixo custo para desempenhos no nevoeiro salino semelhantes ou superiores, que é um dos objetivos fulcrais da formulação da tinta. Contudo, a formulação final pode ser bastante mais embaratecida e com performances superiores no campo da resistência à corrosão. Um dos objetivos secundários da formulação é que esta apresentasse altos valores de brilho e isso implicou o não uso de pigmentos anticorrosivos assim como cargas lamelares, que otimizariam a resistência à corrosão e baixava-se um pouco o preço de formulação.

Ainda assim a formulação poderia ser otimizada, com uma margem grande de progressão e por isso no último capítulo estão escritas algumas recomendações para enriquecer e engrandecer esta formulação.



## 5 Conclusões e sugestões para trabalho futuro

Neste projeto foi desenvolvida uma tinta DTM de base aquosa com propriedades anticorrosivas e também brilhantes com viabilidade económica.

A caracterização dos sistemas de pintura atualmente disponíveis pela Barbot S.A. mostrou que estes são bastante diferentes entre si. Os sistemas alquídicos têm a vantagem de serem baratos quando comparados aos outros esquemas, apresentando bom desempenho como anticorrosivos. Já os sistemas epóxi-poliuretano demonstraram serem os melhores em quase todos os requisitos técnicos. Contudo os preços são entre 2,4 a 4,6 vezes superiores aos sistemas alquídicos. A resina acrílica é um sistema que pode ser aplicada a diferentes superfícies, mas não tem tão boas propriedades anticorrosivas quando comparada aos outros sistemas.

Verificou-se que os coalescentes testados se comportam de maneira diferente com as diferentes resinas em que estão misturados, afetando propriedades como a TMFF, taxas de evaporação de matéria volátil (após a sua aplicação) e ainda durezas ao longo do tempo. O coalescente 4 mostrou ser mais eficiente em baixar as TMFF das diferentes resinas; o coalescente 2 mostrou ser aquele que consegue originar películas de tinta mais duras em todas as resinas. A resina 1 mostrou ser a resina mais dura do grupo independentemente dos coalescentes. A resina 4 mostrou incompatibilidade com todos os coalescentes adicionados, com exceção do coalescente 4.

Os dispersantes têm bastante interferência com a viscosidade e o brilho de uma tinta e ainda uma pequena influência nos testes de nevoeiro salino e aderência. Na medição das viscosidades, para além de se notar diferenças entre as diferentes formulações em que se muda apenas o dispersante, nota-se uma grande diferença das formulações em que se varia a resina, sendo a resina 4 muito mais viscosa que as outras. A nível de brilho também se notou diferenças, o que era expectável, mas não havendo um dispersante comum a todas as resinas que concedia mais brilho, ficando comprovado que os dispersantes interagem de maneira diferente com as resinas. De realçar que a resina 4 apresentou níveis de brilho mais elevados quando comparadas com as outras resinas. No nevoeiro salino, um dos testes mais importantes, todas as formulações obtiveram má classificação, havendo uma distinção apenas na resina 3 e 5 com dispersantes diferentes, não havendo um dispersante comum que permite obter melhores resultados.

Verificou-se uma grande diferença nas propriedades reológicas das resinas, aquando da introdução dos espessantes. Globalmente, foi o espessante 3 que originou melhores resultados, quer na curva de escoamento, quer em termos de

expectabilidades a nível de escorrimentos (apresentando na resina 1, 2 e 3 valores mais altos, mas ainda longe do objetivo) e brilho. Por isso, foi o espessante escolhido para quase todas as resinas, com a exceção da resina 5 pelo motivo de ter obtido classificação igual a 1 no teste de aderência.

Na última fase do projeto, analisou-se o comportamento da tinta à introdução de aditivos anticorrosivos. Os ensaios de aderência mostraram não haver diferenciação entre os dois aditivos. Os ensaios de brilho demonstraram que os aditivos relacionam-se de maneira diferente com as resinas, mas não havendo uma diferença significativa de brilho tendo como base a mesma resina. No teste de nevoeiro salino, a classificação máxima obtida para três formulações, R3.4.3.2, R3.4.3.4 e R4.3.3.0, foi a C4-Médio que corresponde a 480 h. Denota-se que não existe um aditivo com melhores desempenhos anticorrosivos, pois as três formulações são distintas entre si: uma com o aditivo A, uma com o B e outra sem aditivo. Contudo, é importante realçar que a R3.4.3.4 foi àquela que efetivamente aguentou mais tempo (cerca de 560 h). Nos ensaios de impedância, o aditivo B promoveu, no geral, melhores resultados, assim como no ensaio de envelhecimento acelerado, tendo maior capacidade para manter o brilho e a cor inicial. Das formulações com 3,75% e 5% de aditivo, os resultados foram notoriamente inferiores quando comparados com a formulação com 2,5%, apenas tendo resultados mais desejáveis na resistência ao impacto.

A formulação desenvolvida neste projeto surge com um desempenho global claramente superior ao esquema 3 (que é o esquema de pintura acrílico), com exceção na resistência química. Tendo a formulação desenvolvida um custo de produção mais baixo, existe um lugar para o produto proposto, dentro da gama da oferta disponível. Este poderá tornar-se muito rentável no mercado porque para além de ter boas propriedades apresenta como vantagem ser de camada única representando menos paragens para repintura num sistema de produção.

## **5.1 Sugestões para trabalhos futuros:**

Seguidamente, apresentam-se algumas sugestões de ensaios que visam uma otimização do produto desenvolvido:

1. Testar e caracterizar formulações com outros coalescentes e misturas de coalescentes, nomeadamente os pré indicados nas fichas técnicas da resina.

2. Testar e caracterizar formulações com misturas de resinas (alquídicas com acrílicas por exemplo), procurando melhores eficiências no que toca à corrosão.
3. Testar uma menor concentração de dispersante utilizado e/ou mistura de dispersantes. Os dispersantes foram adicionados nas quantidades máximas recomendáveis pelos fornecedores, de modo a procurar o maior brilho possível. Os dispersantes geralmente apresentam um ponto ótimo de dispersão e sugere-se um estudo para encontrar este ponto. Contudo, não foi testado a junção de dois dispersantes, que poderá aumentar o desempenho.
4. Testar formulações com a introdução de um aditivo anticorrosivo diferente. Ao analisar a composição de algumas formulações propostas pelos fornecedores, conclui-se que muitas delas não usavam os aditivos anticorrosivos que foram testados. Por isso, seria interessante estudar o comportamento de outros aditivos anticorrosivos.
5. Usar pigmentos anticorrosivos poderá retirar algum brilho à tinta, contudo, poderá trazer grandes melhorias no campo da resistência à corrosão. Sugere-se assim formulações com aditivos anticorrosivos e realizar testes de brilho com nevoeiro salino e/ou EIS.
6. Testar as resinas exclusivamente com o coalescente e verificar qual é que terá maior poder anticorrosivo para verificar as propriedades anticorrosivas de cada resina individualmente.
7. Usar o teste de varrimento de frequências que permite estudar a estabilidade das tintas a longo prazo para estimar e controlar a durabilidade das condições ótimas da tinta.
8. Analisar o nível de tixotropia da tinta (Teste 3ITT). O objetivo seria realizar este teste de modo a conhecer a capacidade da tinta de recuperar a sua viscosidade após deformação, com o intuito que o comportamento seja o mais tixotrópico possível, ou seja, após uma diminuição da viscosidade para aplicação, esta volte o mais rápido e o mais próximo possível da viscosidade inicial, para uma melhor lacagem da tinta mas sem comprometer o nivelamento da tinta.



## Bibliografia

- [1] Barbot S.A., 2016. [Online]. Available: <https://barbot.pt/empresa/historia/>.
- [2] J. L. Nogueira, Noções básicas de tintas e vernizes (Vol.I), Porto: Associação Rede Competência em Polímeros, 2008.
- [3] Barbot - Indústria de tintas S.A., "Curso básico de Tintas," Barbot - Indústria de tintas S.A., Porto, 2017.
- [4] C. V.Mannari, Understanding coating raw materials, Hannover: Vincentz Network, 2015.
- [5] "Norma NP ISO 41:1982-Tintas e vernizes- Terminologia.," Direção Geral da Qualidade (DGQ), Lisboa.
- [6] BASF, "Practical Guide to Dispersing Agents," BASF, 2016.
- [7] C. R. G. R. F. K. J. M. L. M. Allen S.Bulick, "Metal adhesion and corrosion resistance in waterborne, styrenated acrylic direct to metal (DTM) resins," in *Coatings Show 2017*, Nuremberg, Germany, 2017.
- [8] Dow Coating Materials, "Acrysol - Rheology Modifiers," 2013.
- [9] Direção geral da Qualidade (DGQ), "Norma NP ISO 41 - Tintas e vernizes - Terminologia e definições," ISO, Lisboa, 1982.
- [10] M. G. P. M. Thomas Brock, "European Coatings Handbook," Vincentz Network, Hannover, 2010.
- [11] P. Mischke, "Film Formation," Vincentz Network, Hannover, Germany, 2010.
- [12] "Norma NP ISO 12944:2007 - Tintas e vernizes - Proteção anticorrosiva de estruturas de aço por esquemas de pintura," Instituto Português da Qualidade.
- [13] "DIN 50900 - Corrosion of metals; Terminology; General concepts," 1982.
- [14] NACE INTERNATIONAL, "International Measures of Prevention, Applications, and Economics of Corrosion Technologies Study," Texas, 2016.
- [15] European Coatings, "Direct-to-metal coatings," Vincentz Network, 2017.
- [16] J. S. e. al., "Anticorrosive Coatings," Vincentz Network, Hanover, 2010.
- [17] P. A. P. d. Silva, "Materiais e corrosão," Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2015.
- [18] "Norma ISO 9227 - Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt Spray tests," International Organization for standardization.

- [19] "Norma ISO 4628:2003 - Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance," International Organization for Standardization.
- [20] OMNOVA Solutions, "Resins for Direct-to-metal coatings," 2016.
- [21] "Norma ISO 2409:2013 - Teste de corte cruzado," International Organization for Standardization.
- [22] "Norma ISO1522:2006 - Paints and varnishes - Pendulum damping test," International organization for standardization.
- [23] "Norma ISO 6272:1993 - Paints and varnishes - Falling weight test," International organization for standardization.
- [24] "Norma ISO 1520:1999 - Paints and Varnishes - Cupping Test," International organization for standardization.
- [25] "Norma ISO 6860:2006 - Paints and varnishes - Bend test (conical mandrel)," International organization for standardization.
- [26] "Norma ASTM D4060:2014 - Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser," American Society for testing and materials.
- [27] "Norma NP ISO 2812-3:2013 - Tintas e vernizes - Determinação da resistência ao líquidos," International Organization for standardization.
- [28] "Norma Portuguesa 3026 - Tintas e vernizes - Veículo fixo. Det. dos teores de mat. volátil e não volátil," Instituto Português da Qualidade.
- [29] "Norma ASTM D2354 - Standard test method for minimum film formation temperature (MFFT) of emulsion Vehicles," American Society for Testing and Materials.
- [30] "Norma ISO 1524:2013 - Paints, varnishes and printing inks - Determination of fineness of grind," International Organization for Standardization.
- [31] "Norma Portuguesa 3631 - Medição do brilho especular de revestimentos por pintura não metálicos a 20°,60° e 85°," Instituto Português da Qualidade.
- [32] T. G.Mezger, The Rheology Handbook, Hanover, Germany: Vincentz Network, 2014.
- [33] "Norma ISO 2555 - Plastics - Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions - Determination of apparent viscosity by the brookfield test method," International Organization for Standardization.

- [34] "Norma Portuguesa 234 - Medição da viscosidade com o viscosímetro de Stormer," Instituto Português da Qualidade.
- [35] U. Schulz, "Accelerated Testing - Nature and artificial weathering in the coatings Industry," Vincentz Network, Hannover, 2009.
- [36] "Normas ISO 11507 - Paints and varnishes - Exposure of coatings to artificial weathering - Exposure to fluorescent UV lamps and water," International Organization for Standardization.
- [37] J. Winkler, Titanium Dioxide, Hannover: Vincentz, 2003.
- [38] C. Antunes, "Ótica e teoria da Cor," 8 Janeiro 2011. [Online]. Available: [http://catarinaantunesdesign.blogspot.pt/2011\\_01\\_02\\_archive.html](http://catarinaantunesdesign.blogspot.pt/2011_01_02_archive.html). [Accessed 3 Agosto 2017].
- [39] Norma ISO 16773:2007 - Paints and varnishes - Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high impedance coated specimens, International Organization for Standardization.
- [40] ISO Standards Handbook, Paints and Varnishes, NEN, 2012.
- [41] International Standard Organization, "Paints and varnishes - Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens," ISO, Geneva, Switzerland, 2007.
- [42] BYK, "Aditivos reológicos," Alemanha, 2009.
- [43] J. R.P.Chhabra, Non-Newtonian Flow in the process Industries - Fundamentals and Engineering Applications, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.
- [44] A. Ribeiro, "Escoamento de fluidos não-Newtonianos," Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2017.
- [45] F. Soergel, "Understanding flow behavior of paints and coatings," Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Germany, 2015.
- [46] Antoon Paar, "Rheology of Coatings," 2012.



## Anexos

### A1. Correlação do teste de nevoeiro salino com a durabilidade em cada ambiente

Na Tabela A. 1 pode se consultar a forma de classificação de uma tinta com base no teste de nevoeiro salino.





**Tabela A. 1 – Correlação entre as horas de ensaio de nevoeiro salino e a durabilidade expectada conforme o ambiente corrosivo**

Categoria de corrosividade	Durabilidade	Nevoeiro salino neutro (horas)
C2	Baixa	-
	Média	-
	Alta	-
C3	Baixa	120
	Média	240
	Alta	480
C4	Baixa	240
	Média	480
	Alta	720
C5-I	Baixa	480
	Média	720
	Alta	1440
C5-M	Baixa	480
	Média	720
	Alta	1440

## A2. Classificação da aderência dos sistemas de pintura

Na Tabela A. 2 pode-se observar o modo de como as classificações do teste de aderência são atribuídas.

Tabela A. 2 - Classificação para apreciação da aderência pelo método da quadrícula [21]

Classificação	Descrição	Aspecto da quadrícula (exemplo para seis incisões)
0	Os bordos das incisões perfeitamente lisos; nenhum dos quadros da quadrícula se destacou	
1	Destacamento de partículas do revestimento nas intersecções das incisões que não afecta mais de 5% da quadrícula	
2	O revestimento destacou-se ao longo dos bordos das intersecções das incisões afectando nitidamente entre 5 e 15% da quadrícula	
3	O revestimento destacou-se ao longo dos bordos das incisões, em parte ou na totalidade, em largas faixas, ou destacou-se em parte ou na totalidade em diversas zonas das quadrículas, afectando nitidamente entre 15 e 35% da quadrícula	
4	O revestimento destacou-se ao longo dos bordos das incisões em largas faixas, ou alguns quadrados destacaram-se parte ou na totalidade afectando nitidamente entre 35 e 65% da quadrícula	
5	Todos os graus de destacamento que não podem ser classificados até à classe 4	

## A3. Exemplo de cálculo de resistência de impacto

Para calcular a energia de impacto recorreu-se à Equação A.

$$E = m * g * h$$

Equação A

m= massa (kg)

g= Aceleração gravítica (m/s<sup>2</sup>) = 9,81

h= altura (m)

Tomando os valores de ensaio do esquema 5 tem se que:

$$E = 2 * 9,81 * 1 = 19,62 \text{ Nm}$$

#### A4. Especificações das resinas de teste de acordo com as fichas técnicas

Na Tabela A. 3 encontram algumas propriedades das resinas com base nas fichas técnicas

Tabela A. 3 - - Especificações das resinas de teste de acordo com as fichas técnicas

<i>Resinas</i>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>
<b>Composição química</b>	Emulsão termoplástica de um copolímero estireno-acrílico	Emulsão termoplástica acrílica	Emulsão estireno-acrílica, aniônica	Dispersão coloidal estireno-acrílica aniônica	Dispersão acrílica
<b>%(m/m) sólidos</b>	42,0	45,0	39-41	50	46-48
<b>%(V/V) sólidos</b>	40,7	43,3	-	-	-
<b>TMFF (°C)</b>	34	24	-	52	16
<b>Massa volúmica (g/mL)</b>	1,03	1,03	1,04	1,05	-
<b>pH</b>	8,2	8,3	9,0-9,5	8,0-9,0	8,0-9,0
<b>Preço (€/kg)</b>	2,60	3,30	2,85	2,67	2,88

#### A5. Especificações e características dos dispersantes usados

Na Tabela A. 4 estão informações sobre a composição de cada dispersante assim como o mecanismo de ação.

Tabela A. 4 - Especificações e características dos dispersantes usados

<b>Dispersante</b>	<b>Composição</b>	<b>Mecanismo de ação</b>
1	Solução de um sal de amônio de um polímero de ácido carboxílico de baixo peso molecular	Repulsão eletrostática e/ou estabilização estérica
2	Solução de um sal de amônio de um polímero acrílico em água	Repulsão eletrostática e/ou estabilização estérica
3	Poliacrilato de Sódio	Repulsão eletrostática
4	Copolímero de alto peso molecular	Estabilização estérica

## A6. Especificações e características dos espessantes usados

Na Tabela A. 5 encontram-se algumas propriedades dos espessantes testados

**Tabela A. 5** - Espessantes utilizados no processo de formulação

<i>Espessante</i>	<i>Composição química</i>	<i>Gama de atuação de viscosidade</i>	<i>Massa volúmica (g/mL)</i>	<i>% matéria ativa</i>	<i>Solvente</i>
<i>E1</i>	Solução modificada de ureia	-	1,10	40	Tem
<i>E2</i>	Solução hidrofóbica modificada de poliéter	Altas-médias taxas de corte	1,02	14	Não tem
<i>E3</i>	Solução hidrofóbica modificada de poliacetal poliéter	Médias-baixas taxas de corte	1,05	17,5	Tem
<i>E4</i>	Solução de poliuretano em água	Altas taxas de corte	1,03	18	-

## A7. Tensão de cedência

Tensão de cedência é a pressão mínima que terá que ser aplicada para um fluido começar a escorrer. Materiais que apresentam este ponto demonstram ter comportamento plástico. Ou seja, existe uma zona de deformação elástica e uma zona de fluidez. Este ponto é importante para considerar os escorrimentos aquando da aplicação da tinta. Este ponto pode ser determinado pela extrapolação da reta de curva de escoamento num gráfico  $\tau(Y)$ , calculando o valor para de  $\tau$  quando  $Y = 0$ . Contudo há métodos de mediação direta, dando um valor preciso.

Sabendo a tensão de cedência estimar a espessura máxima húmida que uma tinta consegue ser aplicada sem haver escorrimento. Atenta-se na Equação B

$$\tau_{(Y=0)} = \frac{F_G}{A} = \frac{a * b * c * \rho * g}{b * c} = a * \rho * g \quad \text{Equação B}$$

$F_G$  – Força gravítica (N)

A – Área de aplicação (m<sup>2</sup>)

a - Espessura (m)

b - Largura (m)

c - Comprimento (m)

$\rho$  – massa volúmica (kg/m<sup>3</sup>)

g – Aceleração gravítica (m/s<sup>2</sup>)

Os valores obtidos são uma estimativa apenas, visto que fatores como rugosidade da superfície do substrato ou a tensão superficial da tinta não são tidos em conta. Um fator muito importante é o comportamento tixotrópico. Quanto mais rapidamente recuperar a sua estrutura inicial mais fácil será de ter espessuras maiores.

De realçar que a tensão de cedência não é uma propriedade contante de uma tinta porque o valor está sujeito a alterações do sistema de medição e por isso, deve-se comparar os fluídos com o mesmo sistema de medição. Para além deste facto, a tensão de cedência é uma propriedade que depende do tempo. O modo de como é aplicada as primeiras tensões de corte é muito importante para a deteção deste ponto, podendo influenciar os resultados.

## A8. Características e propriedades dos aditivos anticorrosivos testados

Na Tabela A. 6 encontram-se informações retiradas das fichas técnicas de cada um dos aditivos anticorrosivos usados. Na Tabela A. 7 mostra o código de ensaio utilizado para a análise de resultados.

**Tabela A. 6 - Características e propriedades dos aditivos anticorrosivos usados**

Aditivo	Descrição química	Função	Aplicação	Materiais ativos
<b>A</b>	Mistura de derivados de aminas pesadas em solução em dipropileno glicol éter metílico	<ul style="list-style-type: none"> <li>Absorver o inibidor presente no substrato</li> <li>Diminuição da permeabilidade do revestimento</li> <li>Promove a adesão da tinta e do substrato</li> <li>Melhora a molhagem da tinta no substrato</li> </ul>	Eficiente a proteger substratos como: <ol style="list-style-type: none"> <li>Aço</li> <li>Aço galvanizado</li> <li>Alumínio</li> <li>Cobre e suas ligas</li> </ol> Especialmente recomendado para tintas acrílicas	35%
<b>B</b>	Mistura de derivados de aminas pesadas em solução em dipropileno glicol éter metílico	<ul style="list-style-type: none"> <li>Absorver o inibidor presente no substrato</li> <li>Diminuição da permeabilidade do revestimento</li> <li>Promove a adesão da tinta e do substrato</li> <li>Melhora a molhagem da tinta no substrato</li> </ul>	Eficiente a proteger substratos como: <ol style="list-style-type: none"> <li>Aço</li> <li>Aço galvanizado</li> <li>Alumínio</li> <li>Cobre e suas ligas</li> </ol>	24%

**A9. Dosagens recomendadas para cada um dos aditivos e dose aplicada em cada ensaio**

**Tabela A. 7 - Dosagens recomendadas para cada um dos aditivos e dose aplicada em cada ensaio**

<b>Aditivo</b>	<b>Dosagem recomendada</b>	<b>Dosagem Aplicada</b>	<b>Código de ensaio</b>
-	-	-	0
<b>A</b>	2-4%	1,25%	1
		2,50%	2
<b>B</b>	1-2%	1,25%	3
		2,50%	4

## A10. Aderências aço fase aditivos anticorrosivos

Na Tabela A. 8 estão os resultados obtidos para cada formulação em diversos substratos.

Tabela A. 8- Aderência obtidas para cada formulação em função do substrato\*

Formulações	Aço galvanizado				Média	Alumínio			Média	Aço			Média
R1.1.3.0	2	1	2	<b>2</b>	0	0	0	<b>0</b>	1	0	0	<b>0</b>	
R1.1.3.1	0	0	0	<b>0</b>	1	1	0	<b>1</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R1.1.3.2	0	0	0	<b>0</b>	3	0	1	<b>1</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R1.1.3.3	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R1.1.3.4	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R2.2.3.0	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R2.2.3.1	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R2.2.3.2	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R2.2.3.3	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R2.2.3.4	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R3.4.3.0	3	2	2	<b>2</b>	0	0	0	<b>0</b>	2	1	1	<b>1</b>	
R3.4.3.1	3	2	1	<b>2</b>	2	2	1	<b>2</b>	1	0	0	<b>0</b>	
R3.4.3.2	0	1	1	<b>1</b>	2	1	2	<b>2</b>	1	0	0	<b>0</b>	
R3.4.3.3	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	1	1	0	<b>1</b>	
R3.4.3.4	0	0	0	<b>0</b>	0	1	0	<b>0</b>	0	0	1	<b>0</b>	
R4.3.3.0	5	5	5	<b>5</b>	5	5	5	<b>5</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R4.3.3.1	5	5	5	<b>5</b>	2	1	2	<b>2</b>	0	2	0	<b>1</b>	
R4.3.3.2	5	5	5	<b>5</b>	2	2	1	<b>2</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R4.3.3.3	1	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R4.3.3.4	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R5.2.4.0	0	1	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	1	0	0	<b>0</b>	
R5.2.4.1	2	1	2	<b>2</b>	0	0	1	<b>0</b>	1	0	0	<b>0</b>	
R5.2.4.2	0	1	0	<b>0</b>	1	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	
R5.2.4.3	1	0	2	<b>1</b>	0	0	0	<b>0</b>	0	1	0	<b>0</b>	
R5.2.4.4	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	
Total classificações				<b>25</b>				<b>15</b>				<b>3</b>	

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