



M 2021

AVALIAÇÃO DE NOVAS TECNOLOGIAS PARA ESMALTE AQUOSO DIRETO AO METAL

TIAGO JOAQUIM COSTA OLIVEIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Dou parecer favorável,

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Avaliação de novas tecnologias para esmalte aquoso direto ao metal

Dissertação de Mestrado

de

Tiago Joaquim Costa Oliveira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A.



Orientador na FEUP: Professor Adélio Mendes

Coordenador na CIN: Eng.^a Inês Santos



março de 2021

Agradecimentos

A realização deste projeto só foi possível devido ao contributo de várias pessoas.

Ao professor Adélio Mendes, pela sua disponibilidade e por todos os ensinamentos partilhados.

Ao Centro de I&D, na pessoa do Engenheiro João Machado, pela oportunidade de desenvolver o projeto e por todos os recursos disponibilizados.

À minha orientadora na CIN, a Eng^a Inês Santos, pelo apoio, orientação, disponibilidade, partilha de conhecimentos e paciência ao longo destes últimos meses.

À Eng.^a Fernanda Oliveira pelo acompanhamento e partilha de conhecimentos.

À Cristiana e à Eng.^a Juliana pela ajuda prestada sempre que necessitei, por tudo o que me ensinaram, mas acima de tudo pela simpatia.

A todos os colaboradores do departamento de Decorativos, do centro de I&D, nomeadamente, ao Carlos, ao Pedro, ao Carlos Nunes, à Eng.^a Mariana, à Eng.^a Ana Teresa, à Eng.^a Florisa, à Dr.^a Iracema, à Eng. Ana Oliveira, ao Manuel e à dona Fátima por me terem recebido de uma forma excelente e pelo bom ambiente que proporcionaram.

Aos meus amigos pelo apoio e pelos momentos de descontração que forneceram.

À minha família, especialmente, aos meus pais e irmão pelo esforço que fizeram e por acreditarem em mim.

Resumo

Os esquemas tradicionais de pintura para a proteção de metal compreendem a aplicação de um primário e um esmalte de acabamento. O primário promove a aderência e a proteção anticorrosiva do metal, já o esmalte proporciona proteção à intempérie, à permeação ao oxigênio e à radiação ultravioleta. Os esmaltes “DTM” (*Direct to metal*) são um revestimento decorativo que têm como principal fator de diferenciação a sua aplicação direta sobre substratos metálicos, sem necessidade de aplicar previamente um primário, após uma preparação mínima da superfície. O principal objetivo deste projeto consistiu na avaliação de novas tecnologias disponíveis, como novas resinas existentes no mercado, para o desenvolvimento de um esmalte DTM de base aquosa, com boa aderência direta ao metal e boa proteção anticorrosiva.

Neste projeto estudaram-se 15 novas resinas denominadas de 1 a 15, dando origem aos esmaltes R1 a R15. Cada esmalte produzido foi sujeito a testes, nomeadamente de aderência de quadrícula, resistência ao choque e à riscagem, câmara de condensação, nevoeiro salino, dureza pendular *Persoz*, brilho, índice de brancura e de amarelecimento, razão de contraste, viscosidade *Stormer*, viscosidade cone e prato, determinação do pH e massa volúmica. Realizou-se, também, a comparação com produtos já comercializados de base aquosa provenientes do mercado nacional e internacional.

De acordo com os métodos utilizados foi possível discriminar os esmaltes produzidos com melhor desempenho. Os esmaltes R4, R8, R9 e R11 não apresentaram resultados desejados, ainda antes dos ensaios de envelhecimento, devido à presença de ar na aplicação, mesmo após otimização do antiespuma, ao mau desempenho no teste de aderência de quadrícula, e a um valor baixo de brilho. Posteriormente realizaram-se os ensaios de envelhecimento.

Os esmaltes R2, R10, R12, C1 e C2 demonstraram uma corrosividade C1, ou seja, muito baixa. Os esmaltes R6, C3 e C4 demonstraram corrosividade C2, ou seja, baixa, com durabilidade alta. Os esmaltes R1, R3 e R7 demonstraram corrosividade C3, ou seja, média, com durabilidade baixa. Os esmaltes R5 e P demonstraram corrosividade C3, ou seja, média, com durabilidade média.

Conclui-se, então, que o presente projeto desenvolvido na CIN - Corporação Industrial do Norte S.A, permitiu o estudo de resinas com potencial para o desenvolvimento de um esmalte DTM de base aquosa com propriedades semelhantes ao esmalte de base solvente produzido na CIN e aos esmaltes aquosos encontrados comercialmente.

Palavras Chave: Esmaltes DTM, Aquoso, Proteção Anticorrosiva, Ensaios de envelhecimento

Abstract

The traditional painting schemes for metal protection include the application of a primer and a finishing enamel. The primer promotes the adherence and corrosion protection of the metal, while the enamel provides protection against weathering, oxygen permeation and ultraviolet radiation. The enamels "DTM" (Direct to metal) are a decorative coating that has as main differentiation factor its direct application on metal substrates, without the need to previously apply a primer, after a minimal preparation of the surface. The main objective of this project was to evaluate new available technologies, such as new resins on the market, for the development of a water-based DTM enamel, with good direct adherence to the metal and good corrosion protection.

In this project, 15 new resins were studied, named from 1 to 15, giving origin to the enamels R1 to R15. Each enamel produced was subject to a set of methods such as cross-cut adherence test, impact and scratch resistance, water condensation, neutral salt spray, *Persoz* pendulum hardness, gloss, whiteness and yellowing index, contrast ratio, *Stormer* viscosity, cone and plate viscosity, pH and density determination. It was also realized the comparison with products already commercialized of aqueous base from national and international market.

According to the methods used it was possible to discriminate the enamels produced with better performance. The enamels R4, R8, R9 and R11 didn't present desired results, even before the accelerated ageing tests, due to the presence of air on the application, even after anti-foaming optimization, to the bad performance on the cross-cut adherence test, and to a low gloss value. Subsequently, the accelerated aging tests were performed.

The enamels R2, R10, R12, C1 and C2 fall into the category of corrosivity C1 - very low. The enamels R6, C3 and C4 fall into corrosivity category C2 - low, with a high durability class. The enamels R1, R3 and R7 fall into the category of corrosivity C3 - medium, with a low durability class. The enamels R5 and P fall into the category of corrosivity C3 - medium, with a medium durability.

It is concluded, then, that the present project developed in CIN - Corporação Industrial do Norte S.A, allowed the study of resins with potential for the development of a water-based DTM enamel with properties similar to the solvent-based enamel produced in CIN and the water-based enamels found commercially.

Keywords: DTM enamels, Water-based, Anticorrosive protection, Accelerated ageing tests

Declaração

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

A handwritten signature in dark ink, reading "Tiago Joaquim Costa Oliveira", is written over a horizontal line.

Porto, 8 de fevereiro de 2021

Índice

Índice	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
Notação e Glossário	vi
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2 Apresentação da Empresa	1
1.3 Contributos do Trabalho	2
1.4 Organização da Dissertação	2
2 Contexto e Estado da Arte	3
2.1 Constituintes de um esmalte	3
2.1.1 Pigmentos	3
2.1.2 Cargas	4
2.1.3 Veículo fixo (ligante, resina).....	5
2.1.4 Aditivos	7
2.1.5 Solventes	8
2.2 Caracterização de um esmalte	8
2.3 Corrosão	13
2.3.1 Mecanismos de proteção.....	16
2.3.2 Enferrujamento instantâneo (<i>Flash rust</i>)	18
2.3.3 Pigmentos anticorrosivos	19
3 Materiais e Métodos	20
3.1 Formulação dos esmaltes.....	20
3.2 Grau de dispersão.....	23
3.3 Preparação da superfície	23
3.4 Viscosidade <i>Stormer</i>	23
3.5 Viscosidade cone e prato	23

3.6	pH	23
3.7	Massa volúmica	24
3.8	Razão de contraste	24
3.9	Brilho	24
3.10	Índice de Brancura e de Amarelecimento	24
3.11	Aderência de quadrícula.....	25
3.12	Resistência ao choque	26
3.13	Resistência à riscagem	26
3.14	Dureza Pendular <i>Persoz</i>	26
3.15	Espessura seca.....	26
3.16	Ensaio de envelhecimento	27
3.16.1	Câmara de condensação	27
3.16.2	Nevoeiro Salino.....	28
4	Resultados e Discussão.....	29
4.1	Brilho	29
4.2	Índice de brancura e amarelecimento	30
4.3	Razão de contraste	31
4.4	Aderência de quadrícula.....	32
4.5	Resistência ao choque	33
4.6	Resistência à riscagem	34
4.7	Dureza Pendular <i>Persoz</i>	35
4.8	Câmara de condensação	35
4.9	Nevoeiro Salino.....	37
5	Conclusões	39
6	Avaliação do trabalho realizado.....	40
6.1	Objetivos Realizados	40
6.2	Limitações na Execução do Trabalho	40
6.3	Apreciação Final	40

7	Referências	41
	Anexo 1 - Viscosidades, pH e massa volúmica	43
	Anexo 2 - Resultados Câmara de Condensação	44
	Anexo 3 - Resultados Nevoeiro Salino	51
	Anexo 4 - Gráficos de índice de brancura e de amarelecimento	58

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Principais constituintes de um esmalte.</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2 - Representação esquemática da formação da película utilizando resinas em dispersão aquosa (adaptado de [10]).</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3 - Ar numa cavidade quando o revestimento não é completo (adaptado de [13]).</i>	<i>9</i>
<i>Figura 4 - Relação entre o ângulo de contacto, energia superficial e a tensão superficial (adaptado de [15]).</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5 - Variação da taxa de corrosão com a concentração de oxigénio dissolvido (adaptado de [14]).</i>	<i>15</i>
<i>Figura 6 - Efeito do pH na taxa de corrosão de um substrato metálico (adaptado de [14]).</i>	<i>16</i>
<i>Figura 7 - Partículas lamelares aumentam os trajetos de difusão em comparação com partículas esféricas (adaptado de [23]).</i>	<i>18</i>
<i>Figura 8 - Representação esquemática do processo de flash rust sem aditivo e com aditivo antirust (adaptado de [28]).</i>	<i>19</i>
<i>Figura 9 - Provetes de esmalte P após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 10 - Provetes de esmalte C1 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 11 - Provetes de esmalte C2 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 12 - Provetes de esmalte C3 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 13 - Provetes de esmalte C4 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 14 - Provetes de esmalte R1 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.</i>	<i>46</i>

<i>Figura 15 - Provetes com esmalte R2 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 16 - Provetes com esmalte R3 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 17 - Provetes com esmalte R5 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 18 - Provetes com esmalte R6 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 19 - Provetes com esmalte R7 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 20 - Provetes com esmalte R10 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 21 - Provetes com esmalte R12 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 22 - Provete com esmalte P após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 23 - Provete com esmalte C1 após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 24 - Provete com esmalte C2 após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 25 - Provete com esmalte C3 após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 26 - Provete com esmalte C4 após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 27 - Provete com esmalte R1 após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 28 - Provete com esmalte R2 após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 29 - Provete com esmalte R3 após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 30 - Provete com esmalte R5 após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 31 - Provete com esmalte R6 após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 32 - Provete com esmalte R7 após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 33 - Provete com esmalte R10 após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 34 - Provete com esmalte R12 após 120 horas em nevoeiro salino.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 35 - Variação da brancura exposta à luz ao longo do tempo.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 36 - Variação da brancura ausente de luz ao longo do tempo.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 37 - Variação do amarelecimento exposto à luz ao longo do tempo.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 38 - Variação do amarelecimento ausente de luz ao longo do tempo.</i>	<i>59</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Valores de índices de refração e tamanho médio de partícula de algumas cargas/pigmentos (adaptado de [5]).</i>	5
<i>Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos copolímeros mais utilizados (adaptado de [9]).</i>	6
<i>Tabela 3 - Gamas de durabilidade para proteção corrosiva (adaptado da norma ISO 12944-1).</i>	12
<i>Tabela 4 - Categorias de corrosividade atmosféricas (adaptado da norma ISO 12944-2).</i>	12
<i>Tabela 5 - Condições essenciais para ocorrer corrosão eletroquímica.</i>	14
<i>Tabela 6 - Temperaturas mínimas de formação de filme das respectivas resinas.</i>	20
<i>Tabela 7 - Número de ensaios realizados durante o projeto.</i>	21
<i>Tabela 8 - Características dos esmaltes estudados.</i>	22
<i>Tabela 9 - Classificação do destacamento dos revestimentos (adaptado da norma ISO 2409).</i>	25
<i>Tabela 10 - Critérios presentes na norma ISO 12944-6.</i>	27
<i>Tabela 11 - Avaliação do grau de empolamento.</i>	28
<i>Tabela 12 - Grau de corrosão e área corroída.</i>	28
<i>Tabela 13 - Resultados obtidos de brilho 20°/60° para os esmaltes estudados.</i>	29
<i>Tabela 14 - Resultados obtidos da razão de contraste para os esmaltes estudados.</i>	31
<i>Tabela 15 - Resultados obtidos de aderência de quadrícula para os esmaltes estudados, 1 - melhor resultado.</i>	32
<i>Tabela 16 - Resultados obtidos de resistência ao choque direto e inverso para os esmaltes estudados.</i>	33
<i>Tabela 17 - Resultados obtidos de resistência à riscagem para os esmaltes estudados.</i>	34
<i>Tabela 18 - Resultados obtidos de dureza pêndulo Persoz para os esmaltes estudados.</i>	35
<i>Tabela 19 - Resultados obtidos de câmara de condensação para vários períodos de tempo. 0 - melhor.</i>	36
<i>Tabela 20 - Resultados obtidos de nevoeiro salino incluindo vários parâmetros.</i>	37
<i>Tabela 21 - Resultados obtidos das viscosidades, pH e massa volúmica para os esmaltes estudados.</i>	43

Notação e Glossário

Lista de variáveis

T_g Temperatura de transição vítrea

Lista de Siglas

DTM	<i>Direct to metal</i>
CIN	Cooperação Industrial do Norte, S. A.
I&D	Investigação & Desenvolvimento
PVC	<i>Pigment volume concentration</i>
CPVC	<i>Critical pigment volume concentration</i>
TMFP	Temperatura mínima de formação de filme
PA	Pigmentos anticorrosivos
CL	Cargas lamelares
AICLP	Aditivos inibidores da corrosão a longo prazo
AICI	Aditivos inibidores da corrosão inicial
ARTS	Aditivos de redução da tensão superficial
FTIR	<i>Fourier-transform infrared</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Os esquemas tradicionais de pintura para a proteção de metal, englobam a aplicação de um primário e um esmalte de acabamento. O primário promove a aderência e a proteção anticorrosiva do metal, já o esmalte proporciona proteção à intempérie, à permeação ao oxigénio e à radiação ultravioleta.

Os esmaltes “DTM” (*Direct to metal*) são um revestimento decorativo que têm como principal fator de diferenciação a sua aplicação direta sobre substratos metálicos, sem necessidade de aplicar previamente um primário, após uma preparação mínima de superfície. Os esmaltes DTM devem assim garantir uma boa aderência ao substrato, boa proteção anticorrosiva e proteção à intempérie.

Os esmaltes DTM convencionais são genericamente de base solvente, originando elevada emissão de compostos orgânicos voláteis, que são nocivos para a saúde e para o meio ambiente. Os esmaltes DTM de base aquosa apresentam vantagens em relação aos de base solvente, nomeadamente na saúde e segurança do trabalhador, menos odor, menor impacto ambiental e maior facilidade de limpeza.

No âmbito deste projeto pretende-se avaliar as novas tecnologias disponíveis, como novas resinas existentes no mercado, para o desenvolvimento de um esmalte DTM de base aquosa, com boa aderência direta ao metal e boa proteção anticorrosiva.

Para além de avaliação e caracterização dos esmaltes desenvolvidos, pretende-se, também, estudar diferentes esmaltes DTM de base aquosa provenientes do mercado nacional e internacional.

1.2 Apresentação da Empresa

A presente dissertação de mestrado foi elaborada, em âmbito empresarial, nomeadamente na CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A., sediada na Maia, onde se encontram a sua principal fábrica de tintas líquidas, o centro de investigação e desenvolvimento (I&D) e o centro de distribuição.

A CIN dedica-se exclusivamente à produção de tintas, vernizes e produtos afins que se debruçam em três principais segmentos de mercado - decorativos, proteção anticorrosiva e indústria.

É uma empresa com mais de 100 anos de experiência, liderando o mercado nacional desde de 1992 e o mercado ibérico desde 1995. Possui marcas como a Sotinco, Barnices Valentine, Monopol, entre outras. A sua área de negócio estende-se para além da Península Ibérica estando presente, inclusivamente, no continente americano e africano.

1.3 Contributos do Trabalho

Neste projeto o autor foi responsável por produzir todos os esmaltes de base aquosa em estudo, exceto, aqueles que estão em comercialização. Também colaborou na discussão das formulações de todos os esmaltes produzidos. Todo o processo de caracterização foi realizado pelo autor da dissertação.

1.4 Organização da Dissertação

A presente dissertação divide-se em seis capítulos: Introdução, Contexto e Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões, e Avaliação do trabalho realizado.

O primeiro capítulo é realizado um enquadramento e apresentação do projeto referindo os principais objetivos, uma pequena apresentação da empresa e os seus segmentos de mercado.

O segundo capítulo engloba 3 subcapítulos. No primeiro subcapítulo desenvolve-se o tema dos constituintes dos esmaltes, definindo-se cada um deles e exprimindo várias características relevantes. No segundo subcapítulo aborda-se o tema da caracterização de um esmalte, referindo-se vários parâmetros relevantes, como a aderência, aplicabilidade, entre outros. No terceiro subcapítulo aborda-se o tema de corrosão, o seu processo e como impedir o seu aparecimento.

O terceiro capítulo descreve os métodos utilizados ao longo do projeto, sendo no capítulo seguinte, discutidos os resultados obtidos.

No quinto capítulo é explicitada as conclusões obtidas no capítulo “Resultados e Discussão”.

No sexto e último capítulo é realizada uma avaliação ao trabalho realizado, as referências bibliográficas e os anexos que completam o projeto.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Constituintes de um esmalte

De acordo com a norma portuguesa EN ISO 4618:2012, tinta é um produto de pintura pigmentado, podendo encontrar-se no estado líquido, em pasta ou em pó, formando uma película opaca que proporciona propriedades protetoras, decorativas, ou outras propriedades específicas, quando aplicado num substrato. Por outro lado, um esmalte é um tipo de tinta definido como um possuidor de uma boa lacagem. [1,2]

Um esmalte é constituído por vários componentes que funcionam em conjunto, interagem fisicamente dando origem ao produto final. Um esmalte é constituído por pigmentos, cargas, veículo fixo, aditivos e solventes como esquematizado na Figura 1.

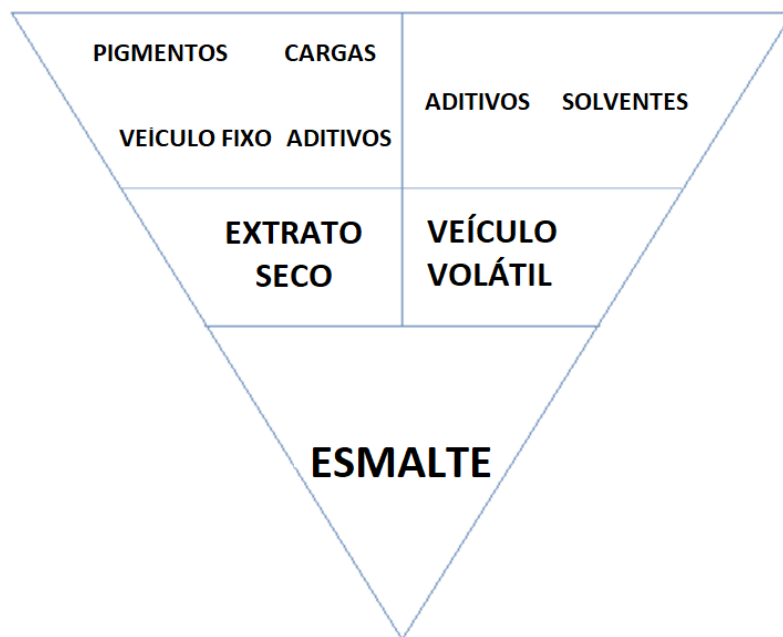


Figura 1 - Principais constituintes de um esmalte.

2.1.1 Pigmentos

Pigmentos são substâncias sólidas finamente divididas, brancas ou coloridas, insolúveis no veículo, usadas na preparação de tintas com a finalidade de lhes conferir cor, opacidade, durabilidade, brilho, e, em alguns casos, proteção anticorrosiva de substratos metálicos. [2-5]

Quimicamente, os pigmentos podem ser divididos em duas classes: orgânicos e inorgânicos. Também podem ser classificados consoante o processo de obtenção, podendo ser pigmentos naturais, ou pigmentos sintéticos quando são preparados por reação química a partir de compostos orgânicos ou inorgânicos. [2, 4, 5]

A combinação de dois efeitos, como a absorção e a difração de luz visível, dá origem às características óticas dos pigmentos. A cor é determinada pela absorção da luz e influenciada pela sua estrutura, enquanto a opacidade resulta da sua difração e é influenciada pelo índice de refração. Quanto maior o índice de refração, maior será a opacidade. [2, 5]

A relação volúmica entre pigmento e veículo num esmalte é de extrema importância, pois afeta muitas características como a permeabilidade ao vapor de água, corpo, opacidade e aspeto final da película, sendo expressa através da concentração de pigmento em volume (PVC). Ambos, o PVC e o CPVC - a concentração crítica de pigmento em volume - são características muito importantes para os produtos anticorrosivos. O PVC é definido como a relação, do volume de pigmento e cargas para o volume de matéria não volátil (pigmento, cargas e veículo), de acordo com a equação (1). O CPVC é o valor de concentração de pigmento em volume para a qual os interstícios entre as partículas sólidas, que normalmente estão em contacto, estão preenchidos com a quantidade exata de resina. Acima do valor de CPVC não existe resina suficiente para preencher esses espaços e a porosidade da película aumenta significativamente. [2]

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

2.1.2 Cargas

As cargas são substâncias sólidas, inorgânicas de origem mineral, insolúveis no veículo fixo (resina ou ligante) e no veículo volátil (solvente) da formulação. Possuem um fraco poder de cobertura, devido ao seu valor de índice de refração inferior ao dos pigmentos. [2, 5, 6]

Numa perspetiva mais técnica, as cargas são utilizadas com o objetivo de alterar certas características como a viscosidade, brilho, permeabilidade da película, resistência à abrasão e comportamento anticorrosivo. [2]

É importante referir que as cargas contribuem para a otimização do espaçamento entre as partículas de dióxido de titânio, aumentando então a opacidade da tinta sem que seja preciso aumentar a quantidade empregue do pigmento. Na Tabela 1, estão indicados os valores do índice de refração e do tamanho médio de partícula para alguns exemplos de cargas e pigmentos. [5]

Tabela 1 - Valores de índices de refração e tamanho médio de partícula de algumas cargas/pigmentos (adaptado de [5]).

Tipo carga/pigmento	Índice de refração (n)	Tamanho médio de partícula (µm)
Titânios	2,6-2,7	0,36-0,50
Carbonatos	1,50-1,65	1,5-13
Sulfuretos	2,40	0,7
Talcos	1,58	2-40

Existem vários tipos de cargas tais como a calcite (carbonato de cálcio), dolomite (carbonato de cálcio e magnésio), barita (sulfato de bário), talco (silicato de magnésio hidratado), caulino (silicato de alumínio), farinha de sílica, diatomite, mica (ortossilicato de alumínio e potássio), limonite, carbonato de cálcio precipitado, sulfato de bário precipitado, sílicas artificiais, diversos silicatos de alumínio, etc. [2, 3, 5, 7]

2.1.3 Veículo fixo (ligante, resina)

O veículo fixo, também designado por ligante ou resina, é considerado o componente mais relevante do esmalte, ou de qualquer revestimento uma vez que é responsável não só pela aglutinação das partículas sólidas, como também pela formação da película seca.

Os ligantes são materiais poliméricos de grande peso molecular resultantes da reação de polimerização de monómeros através de grupos funcionais reativos ou ligações duplas podendo, também, estar presentes em dispersão aquosa. [5]

As resinas influenciam diretamente as propriedades físico-químicas das tintas, particularmente, a aderência da tinta ao suporte, a resistência química, mecânica e ambiental, elasticidade, impermeabilidade à água e aos gases. Relativamente às resinas em dispersão aquosa, uma propriedade física muito importante é o tamanho médio de partícula, pois dele depende o poder aglutinante. [3, 7, 8]

As resinas mais utilizadas, atualmente, na indústria são resinas sintéticas, das quais são exemplos: acrílicas, estireno-acrílicas, vinílicas, alquídicas, poliésteres, poliuretanos, polisiloxanos, epóxidas, butiral polivinílico, silicone, etil-silicato. A classe mais empregue na produção de esmaltes aquosos são os sistemas com base em dispersões aquosas. [6, 7]

Neste subcapítulo dá-se mais atenção às resinas em dispersão aquosa, uma vez que estas foram objeto de estudo do presente trabalho.

Há duas maneiras diferentes de preparar as dispersões de resinas: uma por polimerização em emulsão e outra por emulsificação posterior da resina.

A escolha do monómero é efetuada tendo em mente as propriedades físico-químicas que se pretendem no produto final, portanto, a maior parte das dispersões aquosas são obtidas a partir da combinação de diferentes monómeros - copolímeros. [9]

Na Tabela 2 apresentam-se os copolímeros mais comuns em dispersões aquosas, juntamente com as suas vantagens e desvantagens.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos copolímeros mais utilizados (adaptado de [9]).

Vantagens	Desvantagens
Copolímeros acrílicos e estireno-acrílicos	
Estabilidade à luz (acrílicos puros)	Custo elevado (acrílicos puros)
Boa durabilidade em exterior (acrílicos puros)	
Boa retenção de brilho (acrílicos)	
Boa capacidade de aglutinação	
Pequeno tamanho de partícula	
Utilizáveis sobre metais (estirenados)	
Copolímeros vinílicos e vinil-acrílicos	
Estabilidade à luz	Possibilidade de hidrolisação
Excelente aderência	Má resistência a solventes
Baixo custo	Tamanho de partícula elevado
Boa durabilidade em exterior	
Resistência a óleos e gorduras	

Uma das diferenças centrais entre as resinas em dispersão aquosa e as resinas solúveis em meio solvente é o processo de secagem.

Durante a evaporação da fase líquida (água, solventes coalescentes, e aditivos voláteis), as partículas de veículo e de pigmento juntam-se. Quando os vestígios de líquido remanescente se evaporam, as partículas ficam suficientemente próximas para unirem as partículas de pigmento, formando uma película contínua, flexível e resistente à água. A este processo, representado na Figura 2, se chama coalescência. [9]

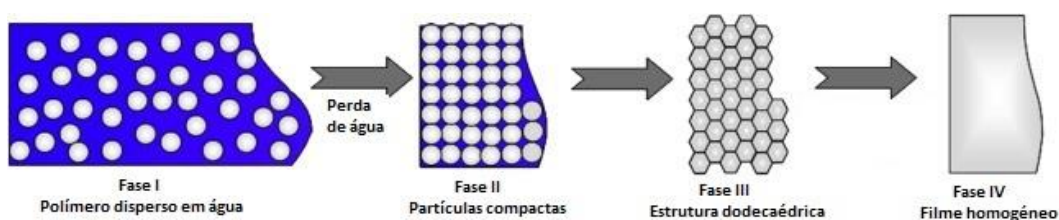


Figura 2 - Representação esquemática da formação da película utilizando resinas em dispersão aquosa (adaptado de [10]).

A formação da película depende da relação entre a temperatura ambiente e a temperatura de transição vítrea do polímero (T_g). [9] A temperatura de transição vítrea do polímero, é definida como a temperatura na qual a resina muda de um estado vítreo e duro para um estado amorfo e macio. Fisicamente, a temperatura de transição vítrea é o ponto em que as cadeias poliméricas ganham energia suficiente para aumentar a sua mobilidade dentro da matriz polimérica. A transição do estado vítreo para o estado amorfo é uma característica importante do comportamento do polímero, marcando uma região de mudanças nas propriedades físicas, como a dureza e elasticidade do revestimento.

Os agentes coalescentes funcionam como plastificantes temporários para a partícula de polímero e, assim, reduzem a temperatura mínima de formação de filme (TMFP). A temperatura mínima de formação de filme é a menor temperatura necessária para coalescer um polímero quando aplicado a um substrato em um filme fino.

A TMFP da emulsão está diretamente relacionada à T_g do polímero, quanto maior a T_g maior a TMFP. Com o aumento da T_g verifica-se uma maior dureza, menor flexibilidade e menor permeabilidade da película à água e ao oxigénio. [11]

2.1.4 Aditivos

Os aditivos são substâncias, no estado líquido ou no estado sólido, solúveis nos veículos, adicionadas em concentrações baixas (< 5% em peso), com a finalidade de melhorar o processamento, as condições de aplicação, e de alterar acentuadamente determinadas características das tintas, sendo designadas pela função que executam e não de acordo com a sua composição química ou aspeto. [2, 3, 6]

Alguns dos aditivos mais utilizados são os seguintes [5]:

- Molhante (ou humectante) - melhora o contacto entre o meio de suspensão e as partículas de pigmentos/cargas ou entre o produto de pintura e o substrato, geralmente por redução da tensão superficial;
- Dispersante - facilita a dispersão das cargas e pigmentos no meio de suspensão durante o processo de fabrico e aumenta a estabilidade da mistura;
- Antiespuma - evita a formação de espuma ou diminuem a tendência para a formação de ar durante a fase de dispersão, acabamento e aplicação do produto;
- Biocida - previne a degradação da tinta líquida e/ou da película impedindo a proliferação de bactérias, fungos, e algas na lata;
- Fungicida - impede a formação de fungos e algas na película seca;
- Coalescente - diminui a temperatura mínima de formação de película;
- Inibidor de corrosão - confere propriedades anticorrosivas ao revestimento;
- Regulador de pH - tem como função conferir à tinta o pH pretendido;

- Espessante - influencia a reologia e aplicabilidade de uma tinta alterando a sua viscosidade.

2.1.5 Solventes

Os solventes segundo a norma EN ISO 4618 2012 são líquidos simples ou mistura de líquidos, voláteis sob determinadas condições de secagem e no qual o veículo ou ligante é completamente solúvel.

2.2 Caracterização de um esmalte

Um esmalte DTM pressupõe uma boa proteção anticorrosiva, boa aderência e uma boa dureza. Um ótimo entendimento das propriedades físicas de um esmalte revela-se importante, uma vez que, fornece informações sobre o seu desempenho. Vários parâmetros são relevantes, incluindo, a aderência, a aplicabilidade, propriedades óticas, dureza, flexibilidade, a razão de contraste e os ensaios de envelhecimento.

Quando um substrato metálico corrói, a tinta perde a sua capacidade de ficar aderida. Portanto, é natural colocar uma grande ênfase na importância da aderência do revestimento ao substrato metálico. A aderência, segundo a norma NP EN ISO 4618 2012, é o resultado do conjunto de forças de ligação que se exercem entre uma película de tinta seca e o suporte sobre o qual foi aplicada. [1]

Quando é aplicado um revestimento orgânico a um substrato metálico, dois tipos de aderência são considerados:

- Aderência mecânica: baseia-se na penetração do revestimento nas cavidades (ancoragem) e, posterior formação de ligações fortes com o substrato. Este tipo de aderência é maioritariamente encontrado em superfícies metálicas porosas. Quando uma superfície contém poros, fissuras e/ou buracos, o revestimento espalha-se e solidifica nestes, formando uma ligação mecânica. [12, 13]
- Aderência química: onde as ligações químicas podem ser divididas em três grupos - ligações primárias, que consistem em ligações iónicas, e covalentes; ligação secundárias, que incluem as forças de dispersão de *London*, interações dipolo-dipolo, e forças de *van der Waals*; por último, as pontes de hidrogénio. [12]

A aderência de um revestimento é melhorada através da rugosidade da superfície. Uma rugosidade maior reflete-se numa expansão superficial, sendo assim o número de zonas de ligação mais elevado, mas a ligação só será forte se o revestimento penetrar completamente o substrato, se tal não acontecer, há menos contacto na interface revestimento-substrato, resultando em cavidades carregadas de bolhas de ar, como se verifica na Figura 3. Estas bolhas de ar acumulam humidade, resultando numa perda da aderência. [12, 13]

O principal objetivo da preparação da superfície é assegurar a remoção de matéria que afeta, negativamente, uma boa aderência do revestimento.

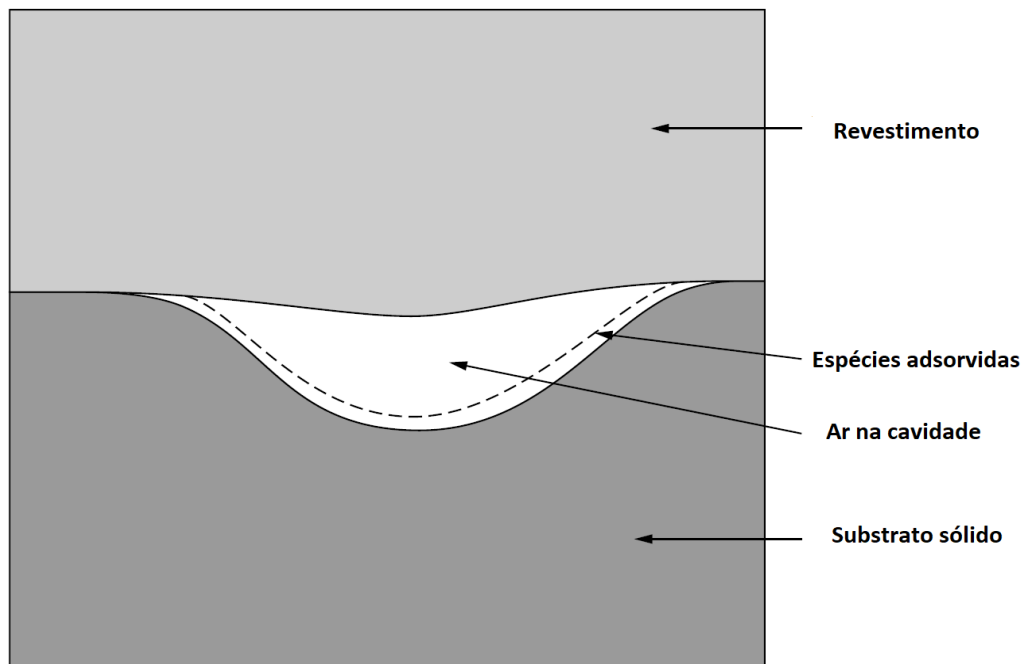


Figura 3 - Ar numa cavidade quando o revestimento não é completo (adaptado de [13]).

Outro aspeto muito importante é a tensão superficial. Se um revestimento não se espalhar espontaneamente sobre uma superfície, para que haja contacto intermolecular entre a superfície e o revestimento, não haverá interações, e, portanto, nenhuma contribuição para a aderência. Um líquido espalha-se espontaneamente num substrato se a tensão superficial do líquido for menor que a energia livre da superfície do sólido. Se a tensão superficial for muito elevada, uma gota de água terá um ângulo de contacto superior a 150° . Contrariamente, se tiver uma tensão superficial baixa, espalha-se espontaneamente resultando num ângulo de contacto de 0° , estando o substrato totalmente molhado como se verifica na Figura 4. [14]

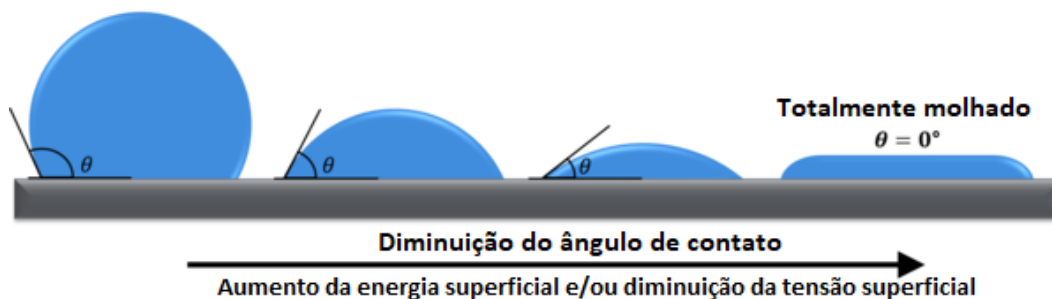


Figura 4 - Relação entre o ângulo de contacto, energia superficial e a tensão superficial (adaptado de [15]).

Dentro da aderência várias propriedades mecânicas, como a resistência ao choque, resistência à riscagem e a dureza pendular *Persoz*, ajudam a compreender a fragilidade do revestimento. A resistência ao choque é um método de avaliação da resistência de uma película seca do esmalte à fissuração, ou ao empolamento/destacamento da película de um substrato, quando submetida a uma deformação provocada pela queda de uma massa. Através deste método dá, também, para avaliar a flexibilidade do revestimento. Os esmaltes acrílicos aquosos têm uma flexibilidade muito maior do que os esmaltes de base solvente. Com uma flexibilidade maior existe uma menor tendência para fissurar. A resistência à riscagem, tal como a resistência ao choque, é um método de avaliação da resistência de revestimento consistindo na penetração, a uma velocidade constante, de uma agulha provida de uma massa específica. Relativamente à dureza pendular *Persoz*, esta segue o princípio que a amplitude de oscilação de um pêndulo tocando uma superfície decresce mais rapidamente quanto mais suave for a superfície. Faz-se oscilar um pêndulo que repousa sobre uma superfície revestida e mede-se o tempo que demora em diminuir a amplitude do seu movimento para uma certa quantidade estabelecida. Quanto mais pequeno for o número de oscilações, menor será a dureza do revestimento.

Parâmetros como a viscosidade, permitem recolher informação acerca da aplicabilidade do revestimento, isto é, está relacionada com a facilidade de espalhamento do produto. A viscosidade é a propriedade que determina a resistência ao escoamento de um fluido. Em termos de viscosidade, os fluidos podem ser divididos em dois grupos, os newtonianos e os não-newtonianos. A viscosidade de um fluido newtoniano mantém-se constante à medida que se varia a velocidade de corte. Contudo as tintas não apresentam este tipo de comportamento. Denominam-se de não-newtonianas pois a sua viscosidade varia com a velocidade de corte. Se há um decréscimo da viscosidade com o aumento da velocidade de corte, então considera-se o fluido como pseudoplástico. Se o contrário acontecer, denomina-se o fluido dilatante. [2]

Nos esmaltes aquosos, devido à existência de uma emulsão polimérica eles são considerados pseudoplásticos. No entanto, aquando da aplicação, isto é, sujeito a tensões de corte médias/altas, a viscosidade não deve ser muito baixa, de modo a evitar a ocorrência de escorridos. Por outro lado, a viscosidade não deve ser alta de modo a que após a pintura a secagem da superfície permaneça sem marcas de trincha. [2] Com isto em mente, desenvolveram-se três métodos de avaliação da viscosidade:

- Viscosidade *Brookfield*, correspondendo à viscosidade da tinta praticamente em repouso, isto é, tensões de corte bastante reduzidas.
- Viscosidade *Stormer*, corresponde à viscosidade da tinta em manipulação até à pintura propriamente dita, como por exemplo quando se agita a tinta com uma espátula.

- Viscosidade cone e prato, corresponde à viscosidade da tinta sob condições de elevada tensão de corte, semelhantes àsquelas encontradas durante a aplicação.

As propriedades óticas, como o brilho, permitem a divisão dos esmaltes, em brilhante, satinado ou mate.

O brilho é a impressão visual resultante das propriedades refletoras da superfície de uma película de tinta. A luz incidente é refletida em superfícies de alto brilho, apenas na principal direção especular. Em superfícies mate a luz é, não só refletida na principal direção especular, mas também difundida em todos os ângulos sólidos. Quanto mais uniformemente for difundida a luz no espaço, menor é a intensidade da componente direcionada e mais mate parecerá a superfície. Resumidamente, a medição do brilho consiste na incidência de luz na superfície em ensaio sob um determinado ângulo e a luz refletida é recebida por uma lente sob o mesmo ângulo e focada num fotodetector. O brilho de um revestimento pode ser medido em três ângulos distintos da luz incidente (20° , 60° e 85°), sendo que nos esmaltes de alto brilho os ângulos considerados são 20° e 60° . Relativamente aos esmaltes aquosos, estes não têm, normalmente, um brilho mais intenso que os esmaltes de base solvente, no entanto retêm o brilho inicial durante mais tempo pois têm maior resistência à luz solar. [2]

Os índices de brancura e amarelecimento estão associados à degradação geral do esmalte através da exposição à luz. Os esmaltes de base solventes possuem uma cor mais amarelada inicialmente e amarelecem mais rapidamente que os esmaltes de base aquosa, devido à presença de óleos vegetais nas resinas que são formulados. Os esmaltes de base aquosa retêm a cor durante mais tempo, tanto no interior como no exterior. [9]

A razão de contraste, ou opacidade, segundo a norma EN ISO 4618 2012, é a capacidade de uma tinta ou produto semelhante para encobrir, após secagem, a cor ou diferenças de cor da base de aplicação. De um modo geral, esta medição encontra-se relacionada com a espessura do filme seco, uma vez que um aumento da espessura pode corresponder a uma opacidade superior.

De acordo com a norma ISO 12944-6 após os ensaios de envelhecimento, câmara de condensação e nevoeiro salino, a película deve estar isenta de empolamento e corrosão. A corrosão no corte, após ensaio nevoeiro salino, não deverá exceder 1,5mm. A avaliação destes resultados permite efetuar o enquadramento na categoria de corrosividade e a durabilidade do esmalte de acordo com a ISO 12944-2 e ISO 12944-1, respetivamente.

A durabilidade do esmalte é uma consideração técnica utilizada para efetuar a manutenção do esmalte. De acordo com a norma ISO 12944-1, a durabilidade é expressa em quatro gamas conforme a Tabela 3:

Tabela 3 - Gamas de durabilidade para proteção anticorrosiva (adaptado da norma ISO 12944-1).

Classe de durabilidade	Período
Baixa (L)	Até 7 anos
Média (M)	7 a 15 anos
Alta (H)	15 a 25 anos
Muito alta (VH)	Mais de 25 anos

De maneira a determinar o ambiente onde situar um esmalte resistente à corrosão devem ser definidas categorias de corrosividade do ambiente. As categorias de ambiente relacionadas à sua influência na degradação do metal são especificadas na ISO 12944-2, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Categorias de corrosividade atmosféricas (adaptado da norma ISO 12944-2).

Categoria de corrosividade	Exemplo de ambientes típicos	
	Exterior	Interior
C1 muito baixo	-	Edifícios com atmosferas limpas, p.ex. lojas, escolas
C2 baixo	Atmosferas com baixo nível de poluição	Edifícios sem aquecimento, onde condensação pode ocorrer, p.ex. armazéns
C3 médio	Atmosferas urbanas e industriais. Áreas com baixa salinidade	Zonas de produção com alta humidade e alguma poluição, p.ex. lavandarias
C4 alto	Áreas industriais e costeais com salinidade moderada	Instalações químicas, piscinas
C5 muito alto	Áreas industriais com alta humidade e uma atmosfera agressiva	Edifícios ou áreas com condensação permanente e alta poluição
CX extremo	Áreas com elevada salinidade, áreas industriais com humidade extremamente elevada e atmosfera agressiva.	Plantas industriais com humidade extremamente alta e uma atmosfera agressiva.

O teste de nevoeiro salino é um dos testes de avaliação de corrosão de materiais metálicos mais antigos ainda em utilização. São conduzidos em câmaras fechadas, onde uma atmosfera

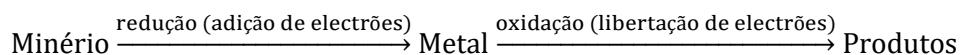
de uma solução de cloreto de sódio com uma concentração de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ é aplicada à amostra. Quanto mais resistente a amostra for à corrosão, mais tempo demora a aparecer ferrugem.

O teste de câmara de condensação simula os efeitos prejudiciais da humidade. Consiste na exposição contínua à humidade. Os versos dos provetes, que não estão revestidos pelo revestimento, estão à temperatura ambiente, e as frentes dos provetes, revestidos, contactam com vapor de água a 38°C . Esta diferença de temperatura resulta na condensação do vapor na frente do provete.

2.3 Corrosão

A corrosão é um processo gradual que consiste na deterioração de um material; esta designação é, no entanto, normalmente usada relativamente à degradação eletroquímica de metais. Este processo reduz o tempo de vida de estruturas, aumenta custos de investimento e de manutenção, e causa atrasos e perdas em processos de produção. Na prática, a corrosão é um processo insidioso que é difícil de identificar até se encontrar numa fase avançada. [2, 16, 17]

A maioria dos metais é encontrada na natureza sob a forma de minério. O processo de conversão destes minérios em metais envolve o fornecimento de energia. Durante a reação de corrosão a energia adicionada na conversão é libertada, e o metal regressa ao seu estado oxidado quimicamente mais estável. Portanto, a corrosão representa a tendência que a maioria dos metais apresenta para voltar à sua forma mais estável, que é aquela que existe, normalmente, na natureza. [18]



De acordo com o mecanismo de corrosão, estes processos estão divididos em dois grupos principais: a corrosão química ou “seca”, que ocorre em metais, na ausência de eletrólito; e a corrosão eletroquímica ou “molhada”, que ocorre em metais na presença de eletrólito e constitui um grande problema para a estabilidade de estruturas metálicas. [19]

Para a reação de corrosão acontecer cinco condições são essenciais, sendo que se alguma destas for eliminada, a corrosão não ocorrerá. Uma breve definição das condições está presente na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições essenciais para ocorrer corrosão eletroquímica.

Ânodo	Metal ou área no metal onde ocorre a oxidação (perda de elétrons). O ânodo tem um potencial negativo maior relativamente ao cátodo e é denominado de menos nobre.
Cátodo	Metal ou área no metal onde a redução ocorre (ganho de elétrons). O cátodo tem um potencial positivo maior relativamente ao ânodo e é denominado de mais nobre.
Eletrólito	Meio eletricamente condutor onde se encontram o ânodo e o cátodo. Pode consistir em água, solo húmido, ou apenas uma camada fina, por vezes invisível, de humidade na superfície metálica. Água pura por si só é, usualmente, não corrosiva, particularmente à temperatura e pressão ambiente. As espécies dissolvidas é que influenciam o aparecimento e velocidade da corrosão. Também é relevante o facto de a água pura possuir uma elevada resistência elétrica.
Ligação elétrica	O ânodo e o cátodo devem estar eletricamente conectados.
Diferença de potencial	Uma diferença de potencial deve existir entre o ânodo e o cátodo, de maneira a promover o movimento da corrente elétrica através do eletrólito entre dois pontos diferentes na superfície metálica.

Corrosão é um processo eletroquímico que envolve reações anódicas (ou de oxidação) e catódicas (ou de redução).

A reação anódica em todas as reações de corrosão é a oxidação do metal menos nobre ao seu íon, podendo ser descrito genericamente pela equação (2): [2]



Considerando o caso da corrosão do ferro, os íons ferro carregados positivamente passam à solução, segundo a reação anódica:



Os elétrons atravessam a superfície metálica condutora e dirigem-se para o cátodo, onde intervêm na reação:



A presença do oxigénio acelera a reação catódica, fenómeno este que se trata de uma despolarização:



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



Adicionando as equações (2), (3), (4) e (5), obtém-se a equação global:



A corrosão do ferro é explicada com base na posição do ferro na série eletroquímica (Fe/Fe^{2+} : -0,44 V). No aço, áreas locais catódicas e anódicas são encontradas devido à presença de diferentes fases contendo, por exemplo, carbono, carbonetos e óxidos. Estes locais são ativados pela humidade, oxigénio, e eletrólitos que transportam corrente, e as reações seguintes ocorrem entre as áreas anódicas que contêm ferro, e as áreas catódicas que contêm carbonetos ou óxidos. [20]

A taxa de corrosão dos metais depende de vários parâmetros, incluindo a concentração de oxigénio dissolvido em água e o pH. A variação da taxa de corrosão com a concentração de oxigénio dissolvido está apresentada na Figura 5. Para baixas concentrações de oxigénio dissolvido, a taxa de corrosão aumenta com o aumento da concentração de oxigénio. A concentrações elevadas, a taxa de corrosão diminui devido ao fenómeno de passivação. [14]

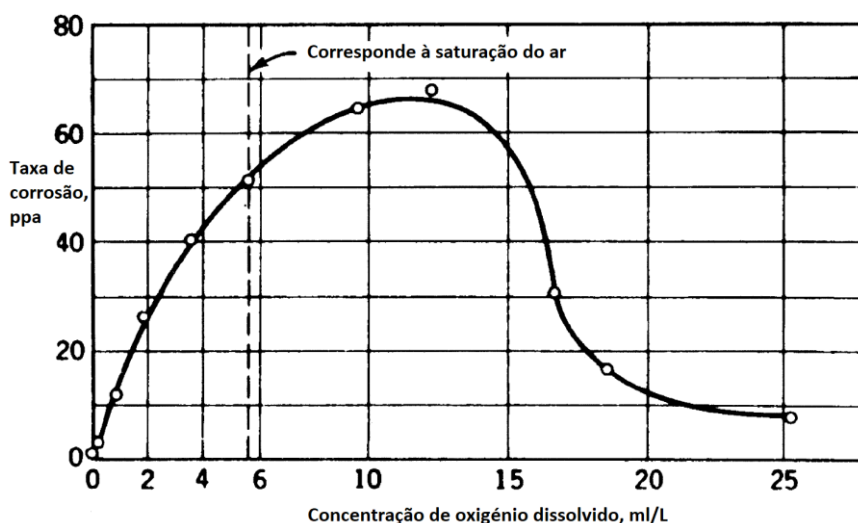


Figura 5 - Variação da taxa de corrosão com a concentração de oxigénio dissolvido (adaptado de [14]).

Como os óxidos de ferro se dissolvem em ambientes ácidos fortes, mesmo sem qualquer tipo de ação eletroquímica, não é surpreendente que a corrosão seja mais rápida a valores de pH reduzidos. Como se observa na Figura 6, a taxa de corrosão é, praticamente, independente do pH para valores entre 4 e 10. Neste intervalo de valores, a corrosão inicial causa a precipitação de uma camada de hidróxido de ferro perto do ânodo. Subsequentemente, a taxa de difusão de oxigénio controla a taxa de corrosão através da camada formada. Para valores superiores a 10, este aumento da basicidade do ambiente diminui a taxa de corrosão devido ao processo de passivação. [14]

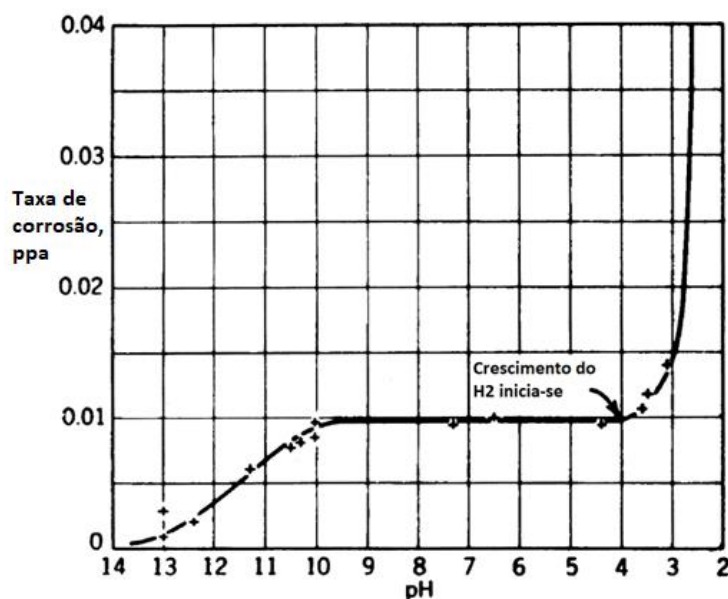


Figura 6 - Efeito do pH na taxa de corrosão de um substrato metálico (adaptado de [14]).

Termodinamicamente, o retorno do metal ao estado oxidado por corrosão é, assim, expectável ser um processo espontâneo. Por isso mesmo, a corrosão da maioria dos metais é quase inevitável, mas felizmente a velocidade deste processo é, normalmente, lento e há vários métodos para retardar esta reação.

2.3.1 Mecanismos de proteção

O processo de corrosão, apesar de inconveniente, apresenta vários mecanismos fundamentais que impedem ou retardam o seu acontecimento. Todos os mecanismos têm como base a proteção da superfície metálica da exposição do ar e da água. Eles são: a proteção catódica, proteção anódica, também chamada de passivação anódica, e o efeito barreira. A proteção catódica é um mecanismo de prevenção da corrosão que consiste na utilização de metais electroquimicamente mais ativos (ou menos nobres), isto é, com maior facilidade em oxidar, como ânodos, sendo consumidos e sacrificados para proteger o metal mais nobre, que se comporta como o cátodo.

Alguns exemplos de metais que possuem um potencial eletroquímico elevado e que, por isso, são utilizados regularmente são: o magnésio, o alumínio, e o zinco. Este último apresenta maior preponderância na proteção de estruturas, sendo um exemplo clássico da sua utilização o do aço galvanizado, onde o aço é coberto por uma camada de zinco. [14]

A proteção anódica baseia-se na formação de um filme protetor. Como se observa na Figura 5, para uma concentração de oxigênio até 12 mL L^{-1} , a taxa de corrosão aumenta porque atua como despolarizador do cátodo. Para concentrações mais altas, mais oxigênio atinge a superfície do que aquele que é reduzido pela reação catódica, retardando a taxa de corrosão. Se a concentração de oxigênio perto do ânodo for elevada, íons ferrosos são oxidados a íons férricos. Como o hidróxido férrico é menos solúvel em água que o hidróxido ferroso, uma barreira de hidróxido férrico forma-se sobre as zonas anódicas. A cessação da taxa de corrosão devido ao abrandamento da reação anódica denomina-se de passivação. [14]

Relativamente ao efeito barreira, este é assegurado através da utilização de revestimentos como os esmaltes. Estes formam uma barreira de maneira a que, tanto quanto possível, a água, oxigênio, e íons promotores de corrosão sejam retidos longe da superfície metálica. [21]

Em termos eletroquímicos, um esmalte impõe uma polarização catódica devido à reduzida presença de oxigênio entre a película e o metal. O revestimento estabelece uma restrição da migração dos cátions metálicos que se formam por dissolução do metal dando-se, deste modo, a polarização que é a diminuição da velocidade da reação que pode ocorrer tanto no ânodo como no cátodo.

Na sua formulação podem ser incorporados, preferencialmente, inibidores de corrosão, pigmentos anticorrosivos e/ou cargas lamelares. Estas, ir-se-ão orientar em planos paralelos em relação à superfície metálica, aumentando de forma significativa o trajeto de difusão, estando presente de uma forma simplificada na Figura 7. Assim, protege a superfície da difusão de água e outros compostos desencadeadores de corrosão. As partículas lamelares ajudam a dispersar as tensões no seu interior melhorando a resistência mecânica da película, e protegem a superfície metálica da radiação ultravioleta. Este tipo de revestimentos deve também, possuir na sua constituição, ligantes com permeabilidade muito reduzida. Adicionalmente, estes revestimentos têm um grau de proteção dependente da espessura, na medida em que quanto maior a espessura maior será a eficácia. [2, 22]

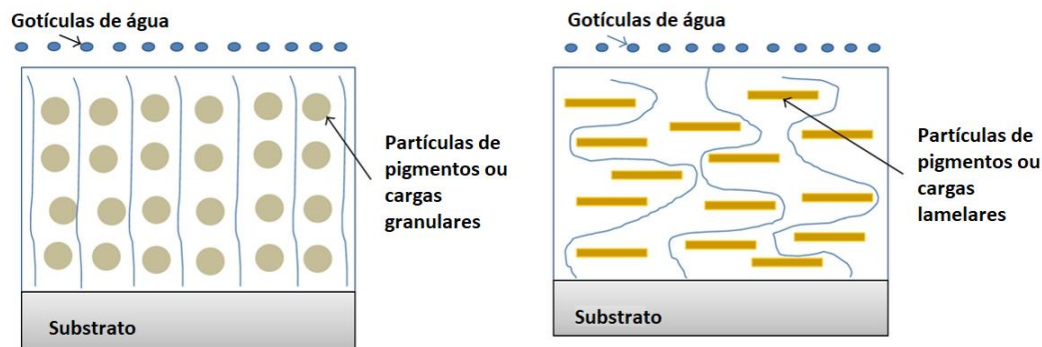


Figura 7 - Partículas lamelares aumentam os trajetos de difusão em comparação com partículas esféricas (adaptado de [23]).

Inibidores de corrosão são muitas vezes acrescentados a formulações para superar alguns dos defeitos dos revestimentos em barreira, aperfeiçoando a proteção. [24] Uma substância que consegue prevenir ou retardar uma reação química é considerada um inibidor. Um inibidor químico é uma substância que, uma vez adicionada a um sistema em baixas percentagens, consegue reduzir de uma forma eficaz a taxa de corrosão do metal ou, noutros casos, retardar as reações de corrosão. [21] Os inibidores podem ter dois tipos de proteções, inicial e de longo prazo. Os inibidores de proteção inicial, ao contrário de inibidores direcionados para uma proteção a longo prazo, precisam de ser suficientemente solúveis em água com o propósito de proteger temporariamente o substrato e evitar a corrosão durante o tempo de secagem do esmalte - enferrujamento instantâneo, designado no meio industrial como *flash rust*. Para uma proteção a longo prazo os inibidores devem apresentar uma baixa solubilidade à água, uma vez que o aumento da sensibilidade do revestimento a esta poderá conduzir ao fenómeno de empolamento. [21]

2.3.2 Enferrujamento instantâneo (*Flash rust*)

Enferrujamento instantâneo acontece como resultado da corrosão rápida de um substrato metálico durante o processo de secagem de um revestimento de base aquosa. No processo de secagem, partículas de ferrugem solúveis em água conseguem penetrar através do revestimento, originando o aparecimento de manchas acastanhadas na superfície metálica. É comumente tido como um possível inconveniente particular dos revestimentos de base aquosa. Aditivos inibidores de proteção inicial podem ser utilizados numa formulação para prevenir que o enferrujamento instantâneo aconteça. Estes agentes químicos, quando adicionados na formulação protegem o substrato metálico durante o processo de secagem, como se pode observar no esquema da Figura 8. [2, 13, 25-27]

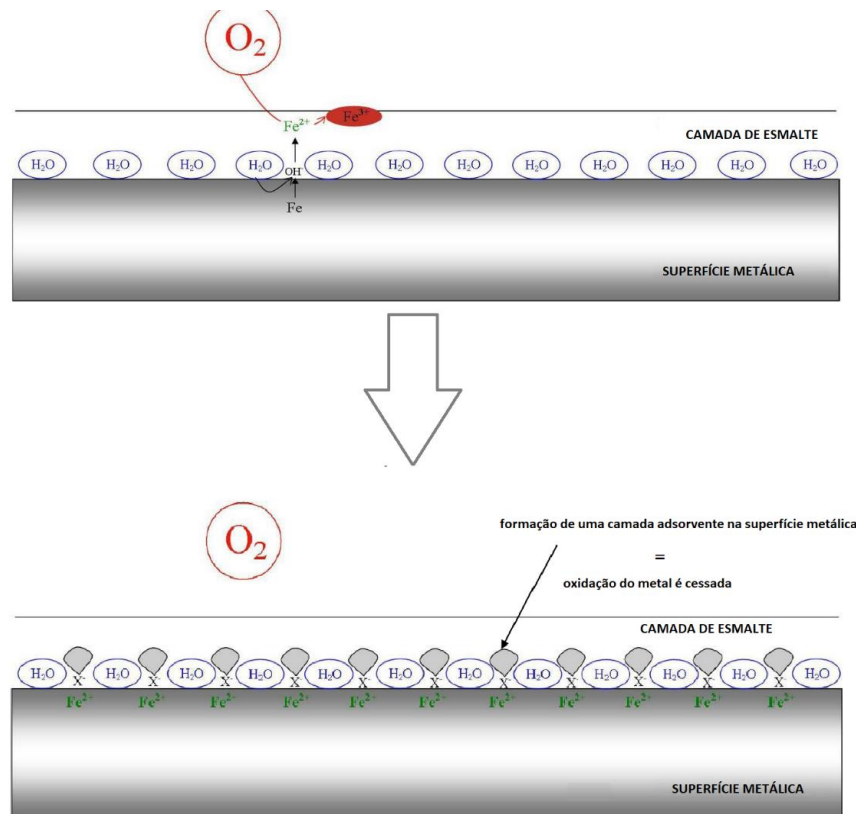


Figura 8 - Representação esquemática do processo de flash rust sem aditivo e com aditivo antirflash rust (adaptado de [28]).

2.3.3 Pigmentos anticorrosivos

Como foi referido anteriormente, existem pigmentos capazes de fornecer ao produto final características anticorrosivas, denominados de pigmentos anticorrosivos.

Este tipo de pigmentos pode ser dividido em três:

- Pigmentos com ação protetora física - são quimicamente inertes e são denominados de inativos ou passivos. O seu funcionamento já foi mencionado acima aquando da abordagem das cargas lamelares.
- Pigmentos com ação protetora química - são denominados de ativos e a sua ação depende das reações entre o pigmento e o substrato, pigmento e o ligante, ou entre o pigmento e os iões que penetram para o revestimento. Reações de oxidação-redução ocorrem de maneira a formar uma camada protetora.
- Pigmentos com ação protetora eletroquímica - possuem a capacidade de passivar a superfície metálica através da passagem de um metal do estado ativo para o estado passivo formando um filme passivo que age como um revestimento protetor da superfície contra agentes corrosivos. [20]

3 Materiais e Métodos

No presente capítulo descrevem-se as formulações de cada esmalte produzido e os métodos utilizados para os analisar e caracterizar.

3.1 Formulação dos esmaltes

Durante o projeto foram estudadas novas tecnologias, como novas resinas existentes no mercado com o objetivo de desenvolver um esmalte DTM de base aquosa, com boa aderência direta ao metal e boa proteção anticorrosiva. Avaliaram-se 15 resinas, designadas de 1 a 15, sendo R1 o esmalte com a resina 1, e assim sucessivamente. Estão presentes na Tabela 6 juntamente com a respetiva temperatura mínima de formação de filme.

Tabela 6 - Temperaturas mínimas de formação de filme das respetivas resinas.

Resina	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
TMFP (°C)	22	28	28	9,4	22	16	48	15	52	< 3	22	48	15	19	37

Para a formulação de um esmalte de base aquosa necessita-se de seguir alguns passos. Primeiramente pesam-se as matérias-primas que se vão adicionar para o tanque e, após uma pré-mistura, segue-se a dispersão ou moagem dos pigmentos e cargas, verificando o grau de dispersão/moagem. Por último, realiza-se o acabamento onde se adiciona o ligante e aditivos. Na Tabela 8 encontram-se as concentrações mássicas em percentagem de algumas matérias-primas utilizadas para a produção dos esmaltes e as principais características dos esmaltes produzidos com as diferentes resinas. As matérias-primas apresentadas na Tabela 8 são pigmentos anticorrosivos (PA), cargas lamelares (CL), aditivos inibidores de corrosão a longo prazo (AICLP), aditivos inibidores de corrosão inicial (AICI) e aditivos de redução da tensão superficial (ARTS).

No entanto, não só os esmaltes produzidos foram caracterizados e estudados, mas também quatro esmaltes de base aquosa provenientes do mercado nacional e internacional, denominados de C1, C2, C3 e C4, e um esmalte de base solvente comercializado pela CIN, denominado de P. Este último serviu como termo de comparação para com os outros esmaltes caracterizados. De maneira a obter os dados, exemplificados na Tabela 7, das características dos esmaltes da concorrência, realizou-se uma análise por espectroscopia de infravermelho FTIR (*Fourier Transform Infrared*).

Realizaram-se um total de 28 ensaios de fabrico estando a sua distribuição representada na Tabela 7.

Tabela 7 - Número de ensaios realizados durante o projeto.

Resina	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Ensaio	2	3	2	3	1	2	2	1	2	1	1	1	2	3	2

Após a formulação dos esmaltes, seguiu-se a caracterização destes, exceto R13, R14 e R15, pois apresentavam falta de estabilidade. No caso dos esmaltes R13 e R15 as viscosidades aumentaram substancialmente num período curto de tempo. A caracterização realizou-se através de ensaios de aderência de quadrícula, resistência ao choque e à riscagem, câmara de condensação, nevoeiro salino, dureza pendular *Persoz*, brilho, índice de brancura e de amarelecimento, razão de contraste, viscosidade *Stormer*, viscosidade cone e prato, pH e massa volúmica.

Tabela 8 - Características dos esmaltes estudados.

Esmalte	Tipo de ligante	Sólidos (%)	Ligante (%)	Pigmentos (%)	PVC (%)	PA (%)	CL (%)	AICLP (%)	AICI (%)	ARTS (%)
R1	Acrílico	52	34	19	14			0-3	0-1	
R2	Estireno-Acrílico	51	31	20	16			0-1		0-0,2
R3	Estireno-Acrílico	59	35	25	17	2-10			0,2-0,5	0,2-0,4
R4	Estireno-Acrílico	49	31	18	14				0-1	0,5-0,8
R5	Acrílico	49	34	15	12			1-3	0,5-1,0	0,1-0,3
R6	Acrílico	49	34	15	11			1-3	0,5-1,0	0,1-0,3
R7	Acrílico	51	36	15	11			1-3	0,5-1,0	0,1-0,3
R8	Acrílico	48	27	21	8					
R9	Estireno-Acrílico	48	33	15	11					0,2-0,6
R10	Acrílico	52	30	22	16				0,5-1,5	0,1-0,3
R11	Estireno-Acrílico	58	31	27	12	2-10	1-5		0,5-1,0	
R12	Estireno-Acrílico	48	26	21	17				0,1-0,3	0,2-0,4
R13	Estireno-Acrílico	53	27	25	14	2-10	1-10	1-2	0,5-1,0	0,2-0,4
R14	Veova/Acrílico	56	28	29	22	2-10	1-5		0,2-0,6	0,1-0,3
R15	Acrílico	55	29	26	20				0,1-0,5	0,1-0,3
P	Alquídico	66	33	33	23					
C1	Estireno-Acrílico	53	33	20	-	-	-	-	-	-
C2	Estireno-Acrílico	53	31	22	-	-	-	-	-	-
C3	Alquídico acrílico	50	30	20	-	-	-	-	-	-
C4	Estireno-Acrílico	50	30	20	-	-	-	-	-	-

3.2 Grau de dispersão

Para todos os esmaltes fabricados pretende-se obter um grau de dispersão na ordem das 7 unidades *Hegman*, que é equivalente a, aproximadamente, 13 μm .

O grau de dispersão, de acordo com a norma NP EN ISO 1524, é obtido com a ajuda de uma régua de dispersão, constituída de um bloco de aço inoxidável com dois sulcos; e uma rasoura, que é uma lâmina de aço com duas arestas. Colocou-se uma amostra, recolhida imediatamente após a dispersão, na régua de dispersão e com o auxílio da rasoura arrastou-se a amostra de modo a assegurar que todo o sulco fica preenchido. Prontamente, ainda com a tinta húmida, observou-se a régua com uma luz incidente, que revele facilmente a superfície da amostra no sulco, o ponto em que o produto primeiro mostra uma aparência granulosa.

3.3 Preparação da superfície

A preparação da superfície efetuou-se de acordo com a norma NP 12944-4. Consiste na utilização de solventes orgânicos como diluente e álcool etílico, para remover óleo, gorduras, pó, etc., existentes sobre os provetes de ferro. Os esmaltes foram aplicados à pistola. Todas as preparações e aplicações foram efetuadas nos laboratórios de aplicação de produtos decorativos da CIN e cumpriu as normas internas referentes a cada teste realizado.

3.4 Viscosidade *Stormer*

Após 24 horas do fabrico do esmalte, agitou-se a amostra vigorosamente de maneira a não deixar entrar ar e coloca-se o recipiente na plataforma do viscosímetro de modo a que as pás fiquem imersas até à marca gravada na haste. Realizou-se os ensaios com base na norma NP 234.

3.5 Viscosidade cone e prato

Para a determinação deste parâmetro foi colocada a amostra entre o prato do viscosímetro e o cone. Por fim, iniciou-se o movimento do rotor obtendo-se, assim, o valor da viscosidade. A viscosidade cone e prato cumpre a norma NP EN ISO 2884.

3.6 pH

O pH foi determinado com recurso a um medidor de pH provido de um elétrico de vidro. Este método baseia-se na medição da diferença de potencial entre um elétrico de vidro e um elétrico de referência, mergulhado na dispersão aquosa, neste caso no esmalte. É importante obter o valor deste parâmetro, pois vários componentes do esmalte exibem melhor

desempenho num dado intervalo de valores, assim como a taxa de corrosão depende deste valor.

3.7 Massa volúmica

Para a determinação da massa volúmica dos esmaltes fabricados utilizou-se um picnómetro de metal de 100 cm³, de acordo com a norma NP EN ISO 2811-1. A massa volúmica é calculada a partir da massa do produto no picnómetro e do volume conhecido do picnómetro, como representada na equação (8)

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V_p} \quad (8)$$

onde, m_1 é a massa do picnómetro vazio; m_2 é a massa do picnómetro cheio com produto; e V_p é o volume do picnómetro.

3.8 Razão de contraste

Este método compara as razões de contraste, exibidas por películas de tintas brancas ou de cores claras. Realizou-se com um aplicador do tipo “bird”, deslocando-o suavemente a uma velocidade constante, com uma espessura de película húmida de 100 µm aproximadamente uniforme sobre cartas branco/preto, utilizando uma placa de sucção plana. Após secagem é realizada a leitura das razões em percentagem, recorrendo a um espectrofotómetro.

3.9 Brilho

A medição do brilho foi realizada sobre um substrato de vidro plano e sem deformações, de acordo com a norma NP 2818. A medição foi efetuada recorrendo a um medidor de brilho, colocando-o sobre o vidro, previamente limpo com papel para remover poeiras ou outros contaminantes.

A geometria de 60° é aplicável a todos os revestimentos por pintura. Para revestimentos por pintura de alto brilho, a geometria de 20° permite uma melhor diferenciação, sendo para pintura mate, a geometria de 85° que permite uma melhor diferenciação. Com isto em conta, só se considerou os valores obtidos para as geometrias de 20° e 60°.

3.10 Índice de Brancura e de Amarelecimento

Com este método pretende-se determinar os índices de brancura e amarelecimento de um esmalte, assim como a variação dos mesmos quando sujeitos a determinadas condições, como ausência de luz.

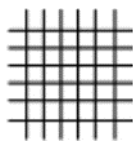
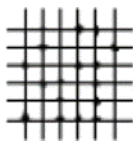
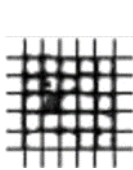
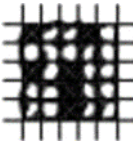
Em duas cartas, branco/preto, não porosas, aplicou-se uma quantidade de esmalte de 200 µm de espessura húmida utilizando um aplicador do tipo “bird” e colocou-se uma das cartas em condições de ausência de luz. Com o auxílio do espectrofotômetro, determinou-se os valores de índice de brancura e de amarelecimento de ambas as cartas.

3.11 Aderência de quadrícula

O método de aderência de quadrícula seguiu a norma NP EN ISO 2409.

Efetuaram-se seis cortes paralelos no revestimento com auxílio de um instrumento cortante múltiplo contendo seis lâminas, seguidos de mais seis cortes perpendiculares aos primeiros. Partículas de tinta livre foram removidas. A área removida, através do destacamento de fita adesiva, que é examinada visualmente, utilizando uma lupa, foi comparada com uma classificação de seis passos apresentada na Tabela 9. O teste realizou-se ao fim de 24 horas, e 7 dias da aplicação do revestimento no substrato.

Tabela 9 - Classificação do destacamento dos revestimentos (adaptado da norma ISO 2409).

Descrição	Superfície	Grau
As arestas dos cortes estão totalmente lisos; nenhuma quadrícula é destacada.		0
Destacamento de lascas de revestimento nas interseções dos cortes. Uma área menor que 5% é afetada.		1
O revestimento lascou-se ao longo das arestas e/ou das interseções dos cortes. Uma área maior que 5% mas menor que 15% é afetada.		2
O revestimento lascou-se ao longo das arestas dos cortes em parte ou na totalidade, ou lascou-se em parte ou na totalidade em diversas zonas das quadrículas. Uma área maior que 15% mas menor que 35% é afetada.		3
O revestimento lascou-se ao longo das arestas dos cortes ou algumas quadrículas afetando uma área entre 35 e 65%		4

Todos os graus de destacamento que não podem ser categorizados pelos graus anteriores.		5
--	--	---

3.12 Resistência ao choque

O ensaio de resistência ao choque realizou-se de acordo com a norma NP EN ISO 6272.

O revestimento em ensaio foi aplicado em provetes de ferro adequados de baixa espessura. Após a secagem e um tempo de cura do revestimento, deixou-se cair uma massa especificada, de uma distância adequada, de modo a colidir no indentador e deformar o revestimento e o seu substrato. O ensaio realizou-se com o lado revestido voltado para cima (*i.e.*, com a face revestida voltada para a massa em queda e para o indentador) e para baixo (*i.e.*, com a face revestida oposta à massa em queda e ao indentador). Aumentando gradualmente a altura da queda da massa, pôde determinar-se a altura em que ocorre a falha.

3.13 Resistência à riscagem

É um método de avaliação da resistência de uma película seca de tinta, verniz ou produto similar, à riscagem. Realizou-se os ensaios de acordo com a norma ISO 1518-1.

O revestimento em ensaio foi aplicado em provetes de ferro e após secagem e um tempo de cura do revestimento, fixou-se o provete na corredeira horizontal do aparelho acionado por um motor elétrico. De seguida, uma agulha de ponta hemisférica, risca o revestimento, conforme o peso escolhido. O contato da agulha com a parte metálica do provete, que indica a rotura do revestimento, é perceptível através da observação de um amperímetro.

3.14 Dureza Pendular *Persoz*

Fez-se oscilar um pêndulo que repousa sobre uma superfície revestida e mediu-se o tempo que demora em diminuir a amplitude do seu movimento para uma certa quantidade estabelecida. As medições de dureza seguiram a norma EN ISO 1522.

3.15 Espessura seca

Previamente aos ensaios de envelhecimento procedeu-se à medição da espessura seca dos esmaltes aplicados em provetes de ferro sujeitos à preparação de superfície acima mencionada, de acordo com a norma ISO 2808. Para tal, utilizou-se uma técnica não destrutiva, que envolve o uso de uma sonda para efetuar a medição. Esta técnica consiste na medição da espessura seca do revestimento como a diferença entre a espessura total (substrato + revestimento) e a espessura do substrato.

3.16 Ensaios de envelhecimento

Quando submetidos a testes de envelhecimento, os esmaltes estudados têm de cumprir determinados critérios presentes na norma ISO 12944-6. A avaliação destes resultados permite efetuar o enquadramento na categoria de corrosividade e a durabilidade do esmalte de acordo com a ISO 12944-2 e ISO 12944-1, respetivamente. Estes critérios estão presentes na Tabela 10.

Tabela 10 - Critérios presentes na norma ISO 12944-6.

Corrosividade	Durabilidade	Câmara de condensação (h)	Nevoeiro Salino (h)
C2	Baixa	48	-
	Média	48	-
	Alta	120	-
	Muito alta	240	480
C3	Baixa	48	120
	Média	120	240
	Alta	240	480
	Muito alta	480	720
C4	Baixa	120	240
	Média	240	480
	Alta	480	720
	Muito alta	720	1440
C5	Baixa	240	480
	Média	480	720
	Alta	720	1440
	Muito alta	-	-

3.16.1 Câmara de condensação

O ensaio de câmara de condensação realizou-se de acordo com a norma NP EN ISO 6270-1, sendo o principal objetivo avaliar a resistência à humidade. Os provetes foram sujeitos a uma atmosfera saturada de humidade a uma temperatura de 38 °C. O ensaio teve uma duração até um total de 480 horas com observações dos resultados obtidos às 48, 120 e 240 horas. Neste ensaio o empolamento é avaliado de acordo com as escalas apresentadas na Tabela 11 que avaliam a densidade e dimensão dos empolamentos dos revestimentos, de acordo com a norma NP EN ISO 4628-2.

Tabela 11 - Avaliação do grau de empolamento.

Densidade		Dimensão	
Nenhuma	0	Nenhuma	S0
Escassa	1	Visíveis a uma aplicação 1x10	S1
Pouca	2	Visíveis	S2
Média	3	Até 0,5 mm	S3
Média-alta	4	0,5 - 5 mm	S4
Alta	5	>5 mm	S5

3.16.2 Nevoeiro Salino

O ensaio de nevoeiro salino neutro cumpre a norma ISO 9227 que requer que os provetes sejam sujeitos a uma atmosfera constante de nevoeiro salino, que corresponde a uma solução eletrolítica com uma concentração de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl a uma temperatura de 35°C . O ensaio tem uma duração total de 480 horas com observações dos resultados obtidos às 120 e 240 horas. O empolamento foi avaliado de acordo com a escala apresentada na Tabela 11 e o grau de corrosão foi avaliado de acordo com a norma NP EN ISO 4628-3 ilustrada na Tabela 12.

Tabela 12 - Grau de corrosão e área corroída.

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

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos esmaltes preparados (R1 a R15), dos esmaltes da concorrência (C1 a C4) e dos esmaltes de base solvente da CIN (P).

4.1 Brilho

A avaliação do brilho neste projeto realizou-se com medições periódicas semanais. No entanto, as variações do mesmo não apresentavam ser significativas para todos os esmaltes. Na Tabela 13 estão descritos os resultados obtidos dos brilhos a 20° e 60°, referentes à medição após 24 horas da aplicação. São apresentados a média das três medições e o respectivo desvio padrão.

Tabela 13 - Resultados obtidos de brilho 20°/60° para os esmaltes estudados.

Esmalte	Brilho (U.B.)	
	20°	60°
R1	74,9 ± 0,00	91,2 ± 0,20
R2	47,5 ± 0,30	77,4 ± 0,30
R3	33,9 ± 0,90	73,4 ± 0,40
R4	53,2 ± 0,40	80,6 ± 0,20
R5	71,9 ± 0,90	88,9 ± 0,40
R6	67,8 ± 0,70	85,0 ± 0,50
R7	85,1 ± 0,90	95,4 ± 0,50
R8	51,0 ± 0,10	76,5 ± 0,00
R9	67,6 ± 0,20	87,0 ± 0,10
R10	40,0 ± 0,10	73,3 ± 0,10
R11	3,2 ± 0,00	20,3 ± 0,10
R12	48,5 ± 0,50	78,5 ± 0,10
C1	53,0 ± 0,30	78,8 ± 0,00
C2	53,0 ± 0,40	78,9 ± 0,10
C3	34,4 ± 0,50	68,2 ± 0,70
C4	35,4 ± 0,10	71,5 ± 0,00
P	50,8 ± 0,10	82,9 ± 0,10

Examinando os resultados observa-se que, em comparação com o esmalte de base solvente, 9 esmaltes de base aquosa estudados possuem um brilho 20° superior, incluindo dois esmaltes

comercializados pela concorrência. Dos esmaltes produzidos destaca-se o R7, tendo mais 30 unidades de brilho que o esmalte de base solvente, a 20°. Tal pode ser justificado, devido ao valor de PVC ser dos mais baixos entre os esmaltes estudados. Relativamente ao brilho 60°, o número de esmaltes que possui um valor superior ao esmalte de base solvente diminui, passando a ser 6. Aqui destaca-se o esmalte R1 e o R7, pois conseguem ultrapassar a barreira das 90 unidades de brilho. Como foi dito anteriormente, no capítulo da caracterização dos esmaltes, os esmaltes de base solvente possuem, genericamente, um brilho maior do que os esmaltes de base aquosa, portanto, é de salientar os bons resultados obtidos. Convém sublinhar o brilho do esmalte R11, tanto para 20° como para 60° ser bastante mais baixo que os outros esmaltes, fruto da presença de talco.

4.2 Índice de brancura e amarelecimento

No presente projeto, também, se estudou a evolução dos índices de brancura e amarelecimento com medições semanais, estando os resultados representados em gráfico no Anexo 4.

Através da análise dos gráficos verifica-se que o esmalte de base solvente, composto por uma resina alquílica, possui um índice de amarelecimento superior a todos os outros esmaltes de base aquosa de natureza acrílica. Este valor é ainda amplificado quando não se encontra exposto à luz, e tal acontece devido ao uso de óleos vegetais existentes nas resinas que são formulados. Para os esmaltes de natureza acrílica o amarelecimento é relativamente baixo e, por conseguinte, os índices de brancura altos. Também se pode observar que não há correlação entre o tipo de resina acrílica utilizada e o valor de amarelecimento ou brancura.

4.3 Razão de contraste

Examinando a Tabela 14, pode-se avaliar os resultados obtidos da razão de contraste para os esmaltes estudados.

Tabela 14 - Resultados obtidos da razão de contraste para os esmaltes estudados.

Esmalte	Razão de contraste
R1	93,9
R2	94,4
R3	96,8
R4	94,9
R5	94,0
R6	93,8
R7	93,9
R8	95,1
R9	90,9
R10	94,4
R11	92,6
R12	94,8
C1	96,2
C2	95,6
C3	95,3
C4	94,6
P	95,6

Através da Tabela 14, conclui-se que todos os esmaltes produzidos possuem valores de razão de contraste acima dos 90%, que corresponde a um valor aceitável. No entanto, o esmalte R9 quando comparável com o esmalte de base solvente, afasta-se ligeiramente, muito devido à sua percentagem de pigmentos ser a mais baixa, de acordo com a Tabela 8.

4.4 Aderência de quadrícula

Na Tabela 15, são apresentados os resultados de aderência de quadrícula para os esmaltes estudados. Esta medição realizou-se 24 horas, e 7 dias após a aplicação dos esmaltes em provetes de ferro, sob a película seca.

Tabela 15 - Resultados obtidos de aderência de quadrícula para os esmaltes estudados, 1 - melhor resultado.

Esmalte	Tempo (dias)	
	1	7
	Grau	
R1	1	1
R2	2	2
R3	2	2
R4	1	1
R5	2	2
R6	1	1
R7	1	1
R8	5	5
R9	5	5
R10	2	2
R11	1	1
R12	1	1
C1	1	1
C2	2	2
C3	5	5
C4	5	5
P	1	1

Analisando os resultados verifica-se que quatro esmaltes, incluindo esmaltes provenientes da concorrência internacional, apresentam um grau de aderência de quadrícula igual a 5, dado ocorrer um destacamento da área superior a 65%. Inserem-se neste lote, o esmalte R8, R9, C3 e C4. De acordo com a Tabela 8, verifica-se que R8 não apresenta aditivos redução de tensão superficial o que poderá explicar o pior desempenho na aderência. No esmalte R9, a percentagem do aditivo de redução de tensão superficial poderá não estar otimizada. Os restantes esmaltes possuem valores de grau de aderência de quadrícula inferiores, sendo iguais a 1 e 2. Observa-se, também, que estes últimos esmaltes apresentam uma aderência de quadrícula semelhante ao esmalte de base solvente produzido pela CIN.

4.5 Resistência ao choque

Os resultados obtidos da resistência ao choque para os esmaltes estudados estão representados na Tabela 16. Obteve-se estes valores após uma semana da aplicação dos esmaltes em provetes de ferro.

Tabela 16 - Resultados obtidos de resistência ao choque direto e inverso para os esmaltes estudados.

Esmalte	Direto (kg/cm)	Inverso (kg/cm)
R1	75	70
R2	10	0
R3	5	0
R4	50	40
R5	5	0
R6	15	5
R7	25	5
R8	40	40
R9	5	0
R10	30	35
R11	35	25
R12	5	2
C1	60	70
C2	20	25
C3	40	30
C4	95	70
P	5	0

Examinando os resultados verifica-se que a maioria dos esmaltes estudados possui uma resistência ao choque direto superior ao esmalte de base solvente produzido pela CIN, com exceção dos esmaltes R3, R5, R9 e R12. Relativamente aos esmaltes aquosos do mercado, o esmalte C4 é o que apresenta maior flexibilidade, uma vez que tem um valor de resistência ao choque superior a todos os outros, e o C2 menor flexibilidade. Dos esmaltes produzidos, o que apresenta maior flexibilidade é o esmalte R1, seguido dos esmaltes R4, R8, R10 e R11. Também se pode verificar que para a larga maioria dos esmaltes estudados, verifica-se que a resistência ao choque inverso é menor que a resistência ao choque direto.

Os esmaltes acrílicos aquosos têm, genericamente, uma flexibilidade maior o que permite acompanhar melhor a sua variação dimensional, diminuindo assim a tendência para fissurar. A flexibilidade é também dependente da T_g da resina utilizada. Avaliando a TMFP das resinas,

presentes na Tabela 6, e a sua correlação com a T_g , verifica-se que para as resinas com maior TMFP (logo maior T_g), R9, R12 e R15, são as que apresentam menor flexibilidade. No entanto, a flexibilidade do sistema não depende apenas da T_g .

4.6 Resistência à riscagem

Na Tabela 17 estão descritos os resultados obtidos da resistência à riscagem para os esmaltes estudados. Estes valores foram recolhidos após uma semana da aplicação dos esmaltes em provetes de ferro.

Tabela 17 - Resultados obtidos de resistência à riscagem para os esmaltes estudados.

Esmalte	Riscagem (N)
R1	7,84
R2	5,88
R3	6,86
R4	5,88
R5	7,35
R6	6,37
R7	4,41
R8	5,88
R9	4,90
R10	6,86
R11	4,41
R12	7,35
C1	11,76
C2	10,78
C3	8,82
C4	9,80
P	8,82

Analisando os resultados presentes na Tabela 17, observa-se que, comparativamente ao esmalte de base solvente, nenhum esmalte produzido apresenta uma resistência à riscagem superior. Dentro dos esmaltes produzidos, destacam-se os esmaltes R1, R5 e R12, pois apresentam uma resistência superior a 7 N, estando afastados do valor do esmalte de base solvente uma unidade. Relativamente aos esmaltes comercializados pela concorrência, observa-se que possuem valores superiores a todos os outros esmaltes estudados, incluindo o esmalte de base solvente.

4.7 Dureza Pendular *Persoz*

Observa-se na Tabela 18 os resultados obtidos da dureza pendular *Persoz* para os esmaltes estudados. Este ensaio realizou-se 21 dias após a sua aplicação.

Tabela 18 - Resultados obtidos de dureza pêndulo Persoz para os esmaltes estudados.

Esmalte	Dureza (s)
R1	81
R2	132
R3	64
R4	56
R5	128
R6	92
R7	67
R8	70
R9	73
R10	69
R11	72
R12	112
C1	55
C2	35
C3	53
C4	55
P	184

Através da análise dos resultados obtidos verifica-se que nenhum esmalte estudado, seja produzido no âmbito do projeto ou proveniente da concorrência, possui valor de dureza pêndulo *Persoz* aproximado ao valor do esmalte de base solvente produzido pela CIN. Dos esmaltes produzidos, os esmaltes R2, R5 E R12 são os que apresentam maior dureza. Em comparação com os esmaltes comercializados, todos os produtos produzidos têm uma dureza maior.

4.8 Câmara de condensação

Os resultados obtidos referentes aos ensaios de câmara de condensação podem ser observados na Tabela 19 e seguem a classificação apresentada na Tabela 11. Não se realizaram ensaios de câmara de condensação para os esmaltes R4, R8, R9 e R11 devido à falta de cumprimento de alguns requerimentos, como descontinuidade na película (caso de R4), falta de aderência, aquando do teste de aderência de quadrícula (caso de R8 e R9), e falta de brilho (caso de

R11). A aparência após cada um dos ensaios, pode ser observada através das imagens presentes no Anexo 2.

Tabela 19 - Resultados obtidos de câmara de condensação para vários períodos de tempo. 0 - melhor.

Esmalte	48 horas	120 horas	240 horas
R1	0	3 (S3)	-
R2	2 (S3)	2 (S3)	-
R3	0	0	0
R5	0	0	0
R6	0	0	2 (S1)
R7	0	0	2 (S2)
R10	3 (S3)	4 (S4)	-
R12	5 (S3)	5 (S3)	-
C1	3 (S3)	4 (S3)	-
C2	3 (S3)	3 (S3)	-
C3	0	0	0
C4	0	0	0
P	0	0	0

A partir da Tabela 19, verifica-se que os esmaltes que apresentam os melhores resultados são o R3, R5, C3 e o C4. Para estes esmaltes não se observa qualquer tipo de empolamento generalizado ao fim de 240 horas. Os esmaltes que não apresentam os resultados desejados após 120 horas não concluíram as 240 horas. Após 240 horas, os esmaltes R6 e R7, que após 120 horas de exposição não apresentavam empolamento, apresentam empolamento generalizado. Os esmaltes com pior desempenho são o R10 e o R12, como se pode comprovar pelas imagens presentes no Anexo 2. Apenas com 48 horas de exposição, os revestimentos apresentam um grau de empolamento com uma intensidade média a alta e uma dimensão dos defeitos na ordem do 0,5 mm. Um nível elevado de empolamento pode levar ao destacamento da película resultando na desproteção desta, que por sua vez, leva à penetração de água, e consequente, corrosão. Ainda dentro do período de 48 horas, além dos esmaltes R10 e R12, o esmalte C2, também apresenta corrosão. É relevante referir os resultados do esmalte R1, pois, para um período de 48 horas, não se observou qualquer tipo de empolamento, no entanto, avançadas 72 horas, R1 torna-se dos esmaltes com pior desempenho, juntamente com R10, R12, C1 e C2.

4.9 Nevoeiro Salino

Os resultados obtidos referentes aos ensaios de nevoeiro salino podem ser observados na Tabela 20, sendo o grau de corrosão generalizada baseada na Tabela 12. Tal como no ensaio de câmara de condensação, não se realizaram ensaios para os esmaltes R4, R8, R9 e R11 devido à presença de ar (caso de R4), falta de aderência, aquando do teste de aderência de quadrícula (caso de R8 e R9), e falta de brilho (caso de R11). As imagens referentes a estes provetes estão presentes no Anexo 3. Devido a limitações de tempo só foi possível obter resultados para um período de tempo máximo de 240 horas.

Tabela 20 - Resultados obtidos de nevoeiro salino incluindo vários parâmetros.

Esmalte	Tempo (h)	Corrosão generalizada, ISO 4628-3	Corrosão no corte (mm), ISO 4628-8	Empolamento generalizado, ISO 4628-2	Descamação (mm)	Fissuração, ISO 4628-4
R1	240	Ri 0	No corte	1 (S2)	0	0
R2	120	Ri 0	No corte	5 (S2)	0	0
R3	240	Ri 0	0,5	2 (S2)	0	0
R5	120	Ri 0	0,5	0	0	0
R6	240	Ri 0	No corte	1 (S1)	0	0
R7	240	Ri 0	No corte	2 (S2)	0	0
R10	120	Ri 5	No corte	3 (S4)	0	0
R12	120	Ri 0	No corte	2 (S2)	0	0
C1	120	Ri 0	No corte	4 (S4)	0	0
C2	120	Ri 0	No corte	5 (S4)	0	0
C3	240	Ri 0	0,5	2 (S2)	0	0
C4	120	Ri 0	No corte	2 (S3)	0	0
P	120	Ri 0	0,5	0	0	0

Analisando os resultados obtidos, pode verificar-se, que comparativamente ao esmalte de base solvente e aos esmaltes da concorrência, o esmalte produzido R5 possui um bom comportamento, pois não apresenta empolamento generalizado, a corrosão no corte não excede os 0,5 mm e não têm corrosão generalizada, após 240 horas. Esmaltes como R1, R3 e R7 não apresentam qualquer tipo de empolamento generalizado, a corrosão no corte não excede os 0,5 mm e não têm corrosão generalizada após 120 horas, no entanto, após 240 horas já apresentam empolamento generalizado. O esmalte com pior desempenho foi o R10,

uma vez que, é o único que apresenta uma corrosão generalizada igual a Ri 5, que segundo a Tabela 12 corresponde a uma área corroída equivalente a 40 a 50 %.

Os esmaltes aquosos em comercialização, apesar de terem um bom comportamento a nível de corrosão apresentam empolamento generalizado. Este empolamento, irá condicionar a permeabilidade à água e oxigénio, e consequentemente, corrosão.

Por último verifica-se que nenhum esmalte estudado sofreu descamação nem fissuração.

Interligando os resultados obtidos presentes na Tabela 20 e relacionando-os com a Tabela 10 pode-se chegar a várias afirmações, relativamente a ambos ensaios de envelhecimento.

Os esmaltes R2, R10, R12, C1 e C2 após 48 horas apresentam empolamento generalizado, enquadrando-se na categoria de corrosividade C1, ou seja, muito baixa. A categoria C1 define aplicações em interior de edifícios com aquecimento e atmosfera limpa.

Os esmaltes R6, C3 e C4 enquadram-se na categoria de corrosividade C2, ou seja, baixa, dado que após 120 horas em câmara de condensação está isento de empolamento, mas em nevoeiro salino, após 120 horas não cumpre todos os requisitos de acordo com a norma ISO 12944-6. A categoria C2, define aplicações no interior em edifícios sem aquecimento, onde possa ocorrer condensação e no exterior em atmosferas com baixo nível de poluição. A durabilidade de acordo com a norma ISO 12944-1, é de alta durabilidade, de 15 a 25 anos.

Os esmaltes R1, R3 e R7 enquadram-se na categoria de corrosividade C3, ou seja, média, com uma classe de durabilidade baixa dado que após 48 horas em câmara de condensação está isento de empolamento, e em nevoeiro salino, após 120 horas cumprem todos os requisitos de acordo com a norma ISO 12944-6. A categoria C3, define aplicações no interior em zonas de produção com alta humidade e alguma poluição e no exterior em atmosferas urbanas e áreas com baixa salinidade. A durabilidade de acordo com a norma ISO 12944-1, é de baixa durabilidade, até 7 anos.

Os esmaltes R5 e P enquadram-se na categoria de corrosividade C3, ou seja, média, dado que após 240 horas em câmara de condensação está isento de empolamento e em nevoeiro salino, após 240 horas cumpre todos os requisitos de acordo com a norma ISO 12944-6. A categoria C3, define aplicações no interior em zonas de produção com alta humidade e alguma poluição e no exterior em atmosferas urbanas e áreas com baixa salinidade. A durabilidade de acordo com a norma ISO 12944-1, é de média durabilidade, de 7 a 15 anos. No entanto podiam ter uma categoria de corrosividade C3 com uma durabilidade alta se mantiverem o seu comportamento após 480 horas durante os ensaios de nevoeiro salino.

5 Conclusões

Este projeto teve como objetivo a avaliação de novas tecnologias disponíveis para o desenvolvimento de um esmalte DTM de base aquosa, com boa aderência direta ao metal e boa proteção anticorrosiva.

De acordo com os métodos de caracterização utilizados foi possível discriminar os esmaltes produzidos com melhor desempenho. Os esmaltes R4, R8, R9 e R11 não apresentaram resultados desejados, ainda antes dos ensaios de envelhecimento, devido à presença de bastante ar na aplicação, mesmo após otimização antiespuma, ao mau desempenho no teste de aderência de quadrícula, e a um valor baixo de brilho, isto é uma película mate. Posteriormente realizaram-se os ensaios de envelhecimento, nomeadamente câmara de condensação e nevoeiro salino.

Apos os ensaios de envelhecimento, conclui-se que os esmaltes R2, R10, R12, C1 e C2 enquadram-se na categoria de corrosividade C1, ou seja, muito baixa. Os esmaltes R6, C3 e C4 enquadram-se na categoria de corrosividade C2, ou seja, baixa, com uma classe de durabilidade alta. Os esmaltes R1, R3 e R7 enquadram-se na categoria de corrosividade C3, ou seja, média, com uma durabilidade baixa.

De todos os esmaltes produzidos pode-se afirmar que R5 é aquele que apresenta os resultados mais promissores. Contudo, há espaço para melhorar outros esmaltes que não tiveram o desempenho desejado otimizando algumas características como a tensão superficial para melhorar a aderência (R8, R9), modificar a formulação de maneira a melhorar o brilho (R11), adicionar cargas e pigmentos anticorrosivos com o objetivo de diminuir a permeabilidade à água (R1, R2, R3, R6, R7, R10, R12).

Conclui-se, então, que o presente projeto desenvolvido na CIN - Corporação Industrial do Norte S.A, permitiu o estudo de resinas com potencial para o desenvolvimento de um esmalte DTM de base aquosa com propriedades semelhantes ao esmalte de base solvente produzido na CIN e aos esmaltes aquosos encontrados comercialmente.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo desta dissertação consistiu no estudo e avaliação de novas tecnologias disponíveis, como novas resinas existentes no mercado, para o desenvolvimento de um esmalte DTM de base aquosa, com boa aderência direta ao metal e boa proteção anticorrosiva. Para efeitos de comparação procedeu-se ao estudo de esmaltes comercializados nacional e internacionalmente. Com a caracterização dos esmaltes foi possível avalia-los, e assim, ver os que demonstraram melhor desempenho, cumprindo-se assim os objetivos propostos.

6.2 Limitações na Execução do Trabalho

A principal limitação consistiu no atraso na iniciação dos trabalhos por razões alheias ao autor e à CIN. Tais limitações demonstraram ser influentes no desenvolvimento do projeto, nomeadamente nos ensaios de envelhecimento, uma vez que não foi possível completar o tempo de ensaio pretendido, e na otimização de versões que não apresentaram os melhores resultados.

6.3 Apreciação Final

Este projeto demonstrou ser uma experiência bastante interessante que permitiu conhecer e adquirir conhecimentos, não só acerca da formulação e caracterização de esmaltes de base aquosa aplicados diretamente a substratos metálicos, como também acerca do funcionamento de uma empresa com a dimensão da CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A.

7 Referências

- [1] IPQ - Instituto Português da Qualidade, “*Norma Portuguesa NP EN ISO 4618:2012 - Termos e definições*”, 2012.
- [2] Nogueira. J. L. *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*, Volume I, Rede de Competência em Polímeros.
- [3] Bastos, António. (1999). *Comportamento Anticorrosivo de tintas de base aquosa aplicadas em substratos ferrosos. Estudo por espectroscopia de impedância electroquímica*. Mestrado em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal.
- [4] Talbert, R. (2007). *Paint Technology Handbook*, CRC Press.
- [5] “Manual de Metodologia de formulação de tintas”. (2013). CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A. Maia, Portugal.
- [6] “Manual Curso Geral de Tintas”. (2016). CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A. Maia, Portugal.
- [7] Brandão, Lúcia. (2000). *Influência da formulação e bases de moagem em esmaltes*. Estágio PRODEP III. Fábrica de tintas 2000, Lda. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.
- [8] Rosário, Sara. (2010). *Estudo de esmalte estufa aquoso*. Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto, Portugal.
- [9] Nogueira. J. L. *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*, Volume II, Rede de Competência em Polímeros.
- [10] González-Matheus, K., Leal, G. P. and Asua, J. M. (2015). ‘Film formation from Pickering stabilized waterborne polymer dispersions’, *Polymer*, 69(1), pp. 73-82. doi: 10.1016/j.polymer.2015.05.053.
- [11] “Glass Transition Temperature: An important Thermal Property of Coatings”. (2020). SpecialChem.
- [12] Sørensen, P. A. *et al.* (2009). ‘Anticorrosive coatings: A review’, *Journal of Coatings Technology and Research*, 6(2), pp. 135-176. doi: 10.1007/s11998-008-9144-2.
- [13] Schweitzer, P. A. (2005). *Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance*, CRC Press.
- [14] Wicks, Z. W. *et al.* (2007). *Organic coatings: science and technology*, Third edition, John Wiley & Sons, Inc.

- [15] Spooner, Emma. *A guide to surface energy*. Retirado de <https://www.ossila.com/pages/a-guide-to-surface-energy>. [Consultado em Janeiro 2021]
- [16] Lambourne, R. and Strivens, T. A. (1999). *Paint and surface coatings*. Second edition, Woodhead Publishing Ltd.
- [17] Pletcher, D. *et al.* (1990). 'Corrosion and its control', in *Industrial Electrochemistry*, pp. 481-542.
- [18] Schultz, M.P. (1997) and Swain, G. W (1996). "OCE-4518 Protection of Marine Materials Class Notes", Florida Institute of Technology.
- [19] Kralj, M. *et al.* (2019). 'Adhesion and anticorrosive properties of DTM coating as related to primer coating', *Gradjevinar*, 71(5), pp. 401-408. doi: 10.14256/JCE.2435.2018.
- [20] Etzrodt, G. (2009). 'Pigments, Inorganic, 5. Anticorrosive Pigments', in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi: 10.1002/14356007.n20_n04.
- [21] Bieleman, J. (2000). *Additives for Coatings*, Wiley-VCH.
- [22] Pires, Tiago. (2018). *Proteção à corrosão de estruturas de aço*. Mestrado em Engenharia Civil. Instituto Superior Técnico, Portugal.
- [23] Jain, R. *et al.* (2014) 'Development of Epoxy Based Surface Tolerant Coating Improvised with Zn Dust and MIO on Steel Surfaces', *Journal of Coatings*, pp. 1-15. doi: 10.1155/2014/574028.
- [24] Tiwari, A., Rawlins, J. W. and Hihara, L. H. (2014). *Intelligent Coatings for Corrosion Control*. Elsevier, Butterworth Heinemann.
- [25] Frenzel, L. M. (2009). *How to inspect for flash rust*. Conference and Expo, Houston, Texas, United States of America.
- [26] Knudsen, O. Ø. and Forsgren, A. (2017). *Corrosion control through organic coatings, Second Edition*. CRC Press.
- [27] Hargrove, L. (2012). *Anti-corrosion performance of primer and top coat formulations for metal substrates. Master of Science in Polymers and Coatings. Faculty of California Polytechnic State University*.
- [28] Ascotec, "Antiflash-rust additives mechanism test methods."

Anexo 1 - Viscosidades, pH e massa volúmica

Na Tabela 21, observa-se os resultados obtidos das viscosidades, pH e massa volúmica para os esmaltes estudados.

Tabela 21 - Resultados obtidos das viscosidades, pH e massa volúmica para os esmaltes estudados.

Esmalte	Viscosidade Stormer (UK)	Viscosidade cone e prato (P)	pH	Massa volúmica (g/cm³)
R1	122	2,0	8,8	1,182
R2	99	1,6	7,6	1,211
R3	110	2,5	8,4	1,250
R4	103	2,0	8,5	1,166
R5	106	1,0	9,0	1,162
R6	107	1,5	8,5	1,155
R7	94	2,0	8,4	1,160
R8	114	3,1	8,6	1,224
R9	72	1,4	8,7	1,161
R10	105	2,6	9,1	1,231
R11	102	1,2	8,8	1,279
R12	88	1,8	8,9	1,218
C1	108	1,9	8,5	1,203
C2	121	1,4	8,4	1,201
C3	109	2,6	8,2	1,213
C4	118	3,9	8,5	1,205
P	97	8,2	-	1,219

Anexo 2 - Resultados Câmara de Condensação

Nesta secção são apresentadas as imagens referentes aos ensaios de câmara de condensação.



Figura 9 - Provetes de esmalte P após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.



Figura 10 - Provetes de esmalte C1 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.



Figura 11 - Provete de esmalte C2 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.



Figura 12 - Provete de esmalte C3 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.



Figura 13 - Provetes de esmalte C4 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.



Figura 14 - Provetes de esmalte R1 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.



Figura 15 - Provetes com esmalte R2 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.



Figura 16 - Provetes com esmalte R3 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respectivamente.



Figura 17 - Provates com esmalte R5 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.



Figura 18 - Provates com esmalte R6 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.



Figura 19 - Provetes com esmalte R7 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.



Figura 20 - Provetes com esmalte R10 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.



Figura 21 - Provetes com esmalte R12 após ensaios de câmara de condensação de 48 e 120 horas, respetivamente.

Anexo 3 - Resultados Nevoeiro Salino

Nesta secção são apresentadas as imagens referentes aos ensaios de nevoeiro salino.

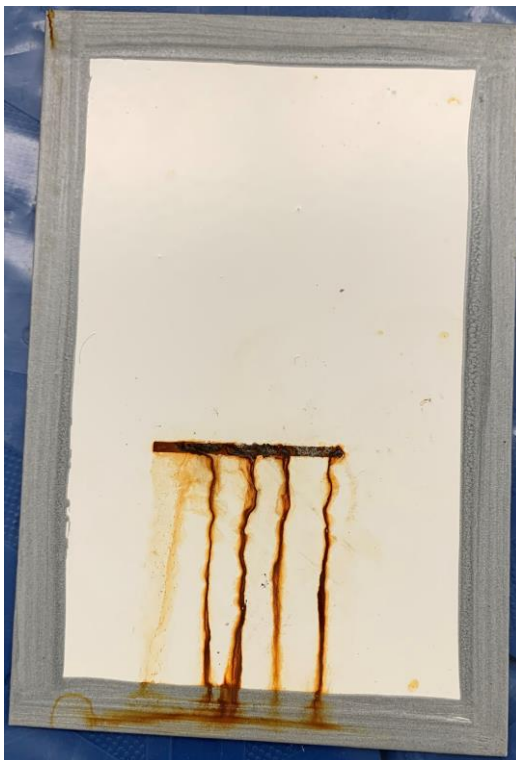


Figura 22 - Provete com esmalte P após 120 horas em nevoeiro salino.



Figura 23 - Provete com esmalte C1 após 120 horas em nevoeiro salino.



Figura 24 - Provete com esmalte C2 após 120 horas em nevoeiro salino.



Figura 25 - Provete com esmalte C3 após 120 horas em nevoeiro salino.



Figura 26 - Provete com esmalte C4 após 120 horas em nevoeiro salino.



Figura 27 - Provete com esmalte R1 após 120 horas em nevoeiro salino.



Figura 28 - Provete com esmalte R2 após 120 horas em nevoeiro salino.



Figura 29 - Provete com esmalte R3 após 120 horas em nevoeiro salino.



Figura 30 - Provete com esmalte R5 após 120 horas em nevoeiro salino.



Figura 31 - Provete com esmalte R6 após 120 horas em nevoeiro salino.



Figura 32 - Provete com esmalte R7 após 120 horas em nevoeiro salino.



Figura 33 - Provete com esmalte R10 após 120 horas em nevoeiro salino.



Figura 34 - Provete com esmalte R12 após 120 horas em nevoeiro salino.

Anexo 4 - Gráficos de índice de brancura e de amarelecimento

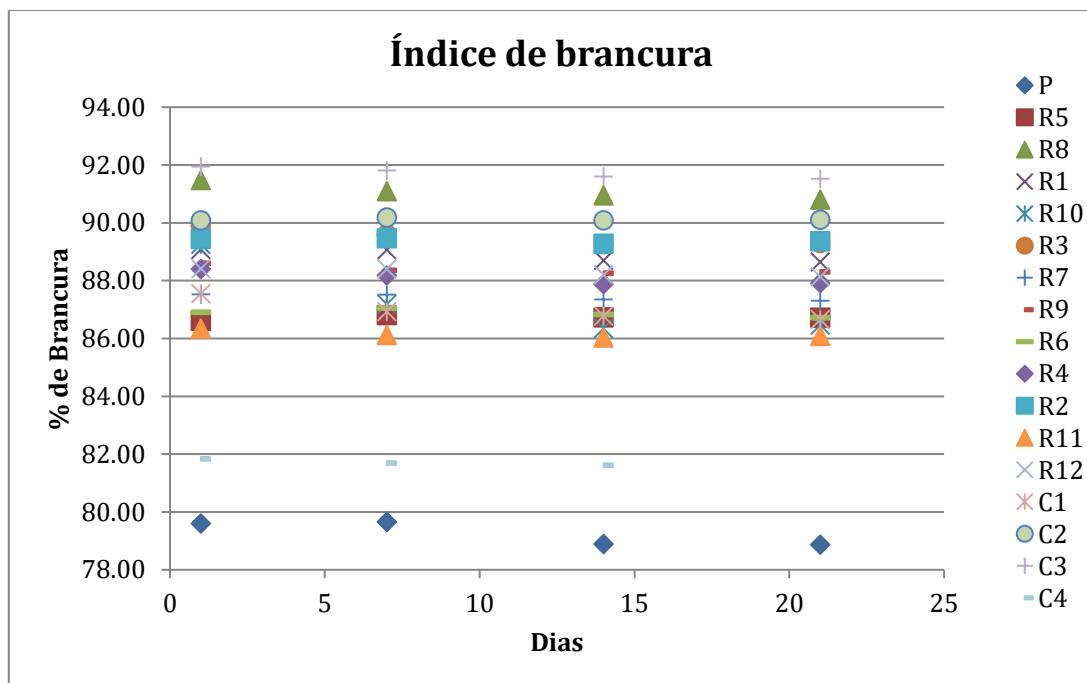


Figura 35 - Variação da brancura exposta à luz ao longo do tempo.

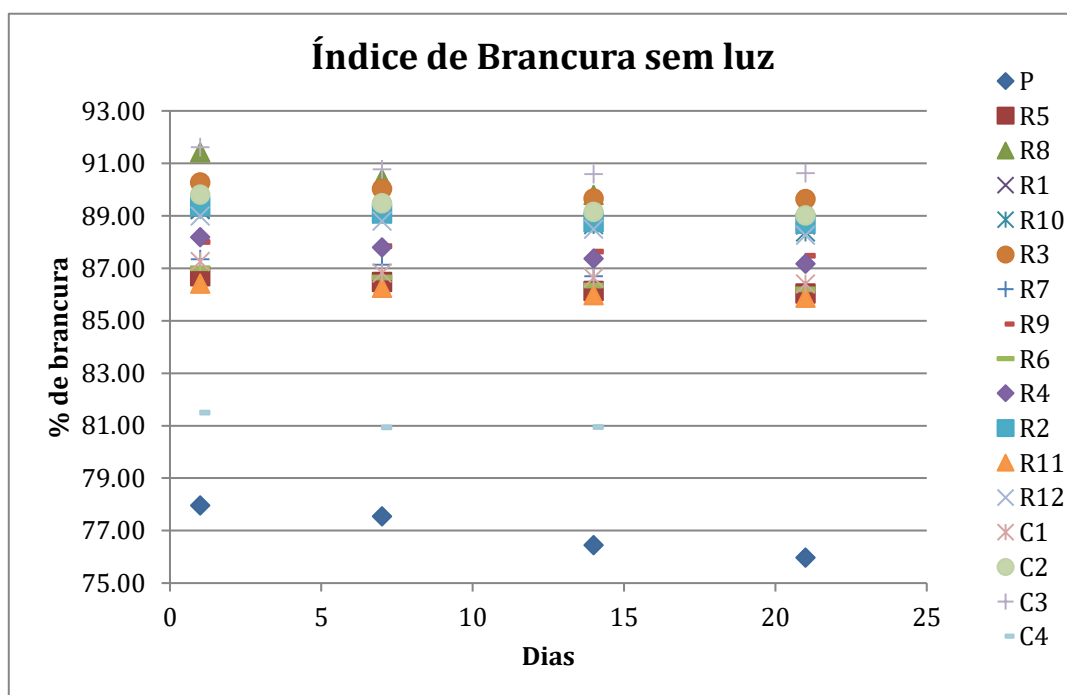


Figura 36 - Variação da brancura ausente de luz ao longo do tempo.

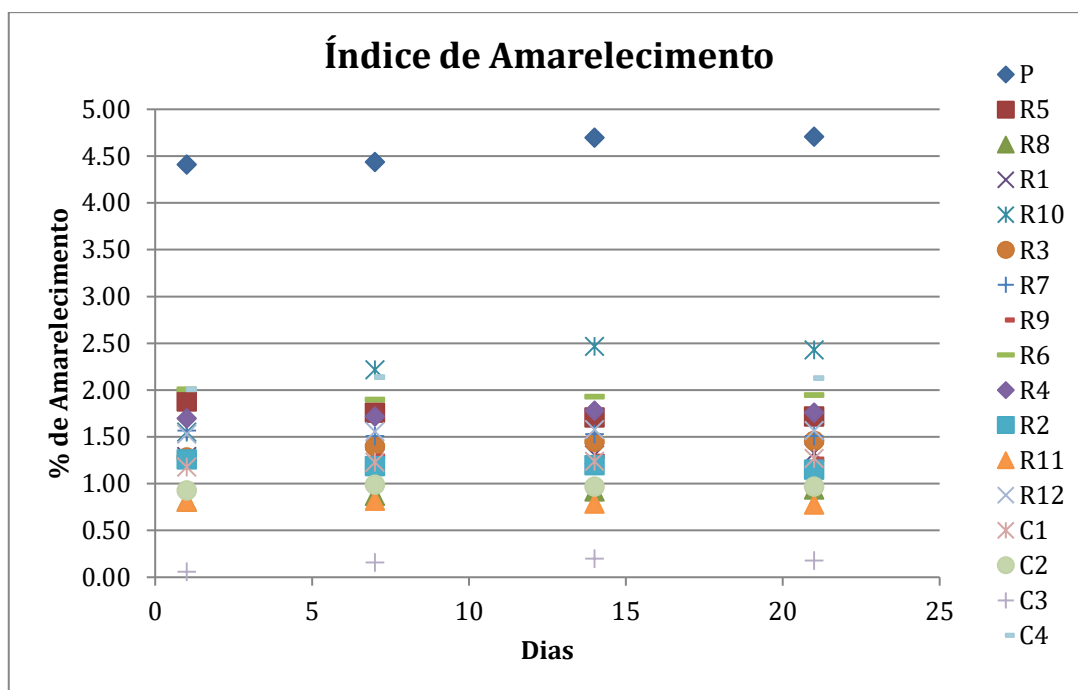


Figura 37 - Variação do amarelecimento exposto à luz ao longo do tempo.

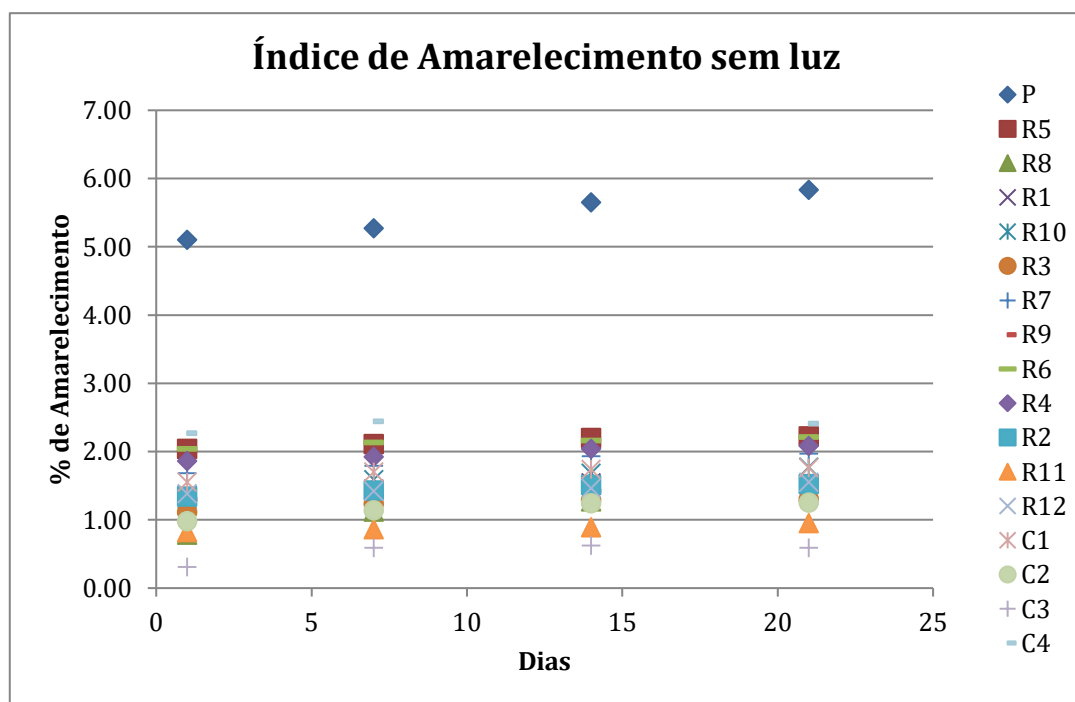


Figura 38 - Variação do amarelecimento ausente de luz ao longo do tempo.