

Mestrado Integrado em Engenharia Química

*Desenvolvimento de um Primário Epóxi Rico em  
Zinco de Base Aquosa*

Tese de Mestrado

de

José Manuel de Faria Pereira

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizado em

Corporação Industrial do Norte, S.A.



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Orientador na CIN: Eng<sup>a</sup>. Manuela Azevedo



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**

Departamento de Engenharia Química

Fevereiro de 2011

## Agradecimentos

Gostava de mencionar as pessoas que contribuíram para a realização desta dissertação e deixar o meu agradecimento.

Ao Professor Adélio Mendes pela sua paciência, orientação e dedicação.

À Engenheira Manuela Azevedo, à Engenheira Fernanda Oliveira e à Doutora Etelvina Veludo pela orientação, disponibilidade e apoio na empresa CIN, S.A.

Ao Paulo Couto por toda a ajuda e orientação na empresa CIN, S.A.

A todas as pessoas do Laboratório de Investigação e Desenvolvimento de Produtos Industriais que carinhosamente me acolheram e ajudaram na empresa CIN, S.A.

Aos meus amigos pela amizade, companheirismo, paciência e discussões.

Aos meus pais por todo o apoio que me deram durante toda a minha vida.

## Resumo

A presente dissertação teve como objectivo o desenvolvimento de um primário epóxi rico em zinco de base aquosa, para um cliente específico. Devido ao facto da legislação ambiental estar cada vez mais rigorosa e a Directiva Europeia 1999/13/CE relativamente à emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) das instalações industriais exigir que as empresas reduzam as suas emissões de COVs é necessário o desenvolvimento de produtos anti-corrosão com as mesmas características de protecção que os actuais, mas de base aquosa.

No desenvolvimento de produtos anti-corrosão de base aquosa ricos em zinco depara-se com o facto de este reagir com a água e produzir hidrogénio. Desta forma torna-se necessário encontrar uma tecnologia inovadora para incorporar o zinco em primários de base aquosa.

Durante a realização da presente dissertação desenvolveram-se duas formulações (formulação A e formulação B) de primários epóxi ricos em zinco de base aquosa, de dois componentes e fizeram-se testes comparativos com mais dois primários, um epóxi de zinco de base solvente e um epóxi rico em zinco de base aquosa de dois componentes da concorrência.

Fizeram-se a avaliação dos primários recorrendo às especificações exigidas pelo cliente, nomeadamente nos testes de: aderência de quadrícula (EN ISO 2409), aderência de tracção (ISO 4624), Prohesion/QUV A (EN ISO 11997-2), câmara de condensação (EN ISO 6270-1), nevoeiro salino (ISO 9227 - Método 1) e imersão em água (EN ISO 2812-2).

Pela avaliação dos resultados concluiu-se que a melhor formulação é a B.

Fizeram-se testes na linha industrial do cliente, em chapas preparadas pelo cliente com a rugosidade real e testes para avaliar a importância de algumas variáveis nomeadamente a rugosidade, a cura do primário, o tempo de espera antes da realização dos ensaios e a adição de promotores de aderência.

Verificou-se que a rugosidade, o tempo de secagem do primário antes de se aplicar o acabamento e o tempo de estabilização do esquema antes de ser introduzido no ensaio de imersão em água, são factores importantes para haver uma melhoria nos resultados dos ensaios de imersão em água e de aderência de quadrícula após o ensaio referido.

Palavras-Chave (Tema):

COVs, Zinco, Base Aquosa, Primário

## Abstract

This thesis aimed to develop water-based a zinc rich epoxy primer, for a specific customer. The environmental legislation is becoming stricter and the European Directive 1999/13/EC on emissions of volatile organic compounds (VOCs) in industrial installations requires companies to reduce their emissions of VOCs. Therefore is necessary the development of products. The new products should have similar corrosion protection performance when compared with solvent-based products

Anti-corrosive water-based zinc-rich primers development faces the fact that zinc reacts with water and produces hydrogen. Thus it becomes necessary to find an innovative technology to incorporate zinc into water-based primers.

During the course of this dissertation two formulations (formulation A and formulation B) of primers were development. Tests were run in with two other primers: a solvent-based zinc epoxy and a two-components water-based zinc-rich epoxy.

Evaluation was made according to customer specification: adhesion grid (EN ISO 2409), pull-of test for adhesion (ISO 4624), Prohesion / QUV A (EN ISO 11997-2), continuous condensation (EN ISO 6270 -1), salt spray (ISO 9227 - Method 1) and water immersion (EN ISO 2812-2).

According to these tests, the formulation B was the best one.

Industrial trials where made using industrial pieces with the real roughness. The importance of several variables including the roughness, the cure of the primer, the waiting time before running the tests and the addition of adhesion promoters was evaluated.

All the parameters, except for the adhesion promoters, were found important in the improvement of the immersion test results.

Keywords:

VOCs, Zinc, Water-Based, Primer

# Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.1.1	Sistemas de Protecção Anticorrosivo.....	1
1.1.2	Protecção Catódica.....	3
1.1.3	Resinas Epóxi.....	5
1.1.1.1	Resinas Epóxi de Base Aquosa.....	7
1.2	Contributos do Trabalho.....	9
1.3	Organização da Tese.....	9
2	Estado da Arte.....	11
3	Descrição Técnica.....	11
3.1	Aderência de Quadrícula.....	15
3.2	Aderência de Tracção.....	16
3.3	Prohesion/QUV-A.....	17
3.4	Câmara de Condensação.....	21
3.5	Nevoeiro Salino.....	21
3.6	Imersão em Água.....	22
4	Discussão dos Resultados.....	23
4.1	Aderência de Quadrícula.....	23
4.2	Aderência de Tracção.....	25
4.3	Prohesion/QUV-A.....	26
4.4	Câmara de Condensação.....	26
4.5	Nevoeiro Salino.....	27
4.6	Imersão em Água.....	28
5	Conclusões.....	35
6	Avaliação do trabalho realizado.....	36
6.1	Objectivos Realizados.....	36
6.2	Limitações e Trabalho Futuro.....	36

6.3	Apreciação final.....	36
	Referências.....	37
Anexo 1	Fotografias dos Provetes dos Ensaios.....	39

## Notação e Glossário

$R_z$	Rugosidade média	$\mu\text{m}$
$Z_i$	Rugosidade parcial	$\mu\text{m}$
$l_e$	Cumprimento de amostragem	$\mu\text{m}$

### *Lista de Siglas*

COVs    Compostos Orgânicos Voláteis

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Esta dissertação teve como objectivo o desenvolvimento de um primário epóxi rico em zinco de base aquosa, para um cliente específico. A principal função de primários de zinco em superfícies ferrosas é a eficiente protecção anticorrosiva, onde são aplicados como primeira camada num esquema de pintura, para que este tenha uma maior durabilidade.

Devido ao facto da legislação ambiental estar cada vez mais rigorosa e de a Directiva Europeia 1999/13/CE relativa à emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) das instalações industriais exigir que as empresas reduzam as suas emissões de COVs, existe uma enorme pressão para o desenvolvimento de produtos de protecção anti-corrosão de base aquosa. Efectivamente a presença de compostos orgânicos voláteis (COVs) na troposfera origina a formação de ozono, o que provoca graves danos ambientais.

A CIN desenvolveu uma vasta gama de produtos de base aquosa de acordo com as exigências de mercado. Estes produtos aquosos têm um baixo teor de COVs e um desempenho semelhante aos produtos de base solvente que substituíram. Contudo, existe um tipo de produto para o qual a CIN ainda não tem alternativa, e sobre o qual se debruça esta tese, que é um primário rico em zinco de base aquosa de natureza química epóxi. O problema deste tipo de produto é a formação de hidrogénio quando o zinco entra em contacto com a água:



Este produto exige uma tecnologia inovadora para incorporar o zinco em primários de base aquosa.

### 1.1.1 Sistemas de pintura anticorrosiva

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela acção química ou electroquímica do meio, podendo estar ou não, associado a esforços mecânicos.

Para evitar o fenómeno da corrosão na superfície de um metal pode actuar-se de várias formas, sendo a protecção por pintura uma das técnicas mais utilizadas. As vantagens técnicas são: facilidade de aplicação, manutenção, e os custos da tinta usada serem muito pequenos em comparação com os custos totais da estrutura ou do equipamento em que está a ser aplicada. A pintura tem três modos distintos de actuar na prevenção da corrosão [2-3]:

- Sobre o meio, de modo a torná-lo não agressivo em relação ao metal a ele exposto: mecanismo de inibição;
- De modo a “isolar” o metal do meio: efeito barreira;
- Sobre o metal, se ele está num meio electrolítico, de modo a conferir-lhe determinadas propriedades eléctricas: mecanismo de protecção catódica.

A um sistema anticorrosivo constituído por várias camadas de diferentes revestimentos dá-se o nome de esquema de pintura. De acordo com a sua posição no esquema, um revestimento pode ser um primário, uma camada intermédia ou um acabamento [1]:

- O primário é o revestimento que fica em contacto com o metal, logo são os primários que contêm os pigmentos anticorrosivos;
- A camada intermédia pode ou não estar incluída no esquema de pintura, sendo a sua função promover uma boa aderência entre o primário e o acabamento;
- O acabamento é o revestimento do esquema que está em contacto com o exterior.

O esquema em estudo nesta tese é constituído por um primário mais um acabamento, como o que está explícito na Figura 1.

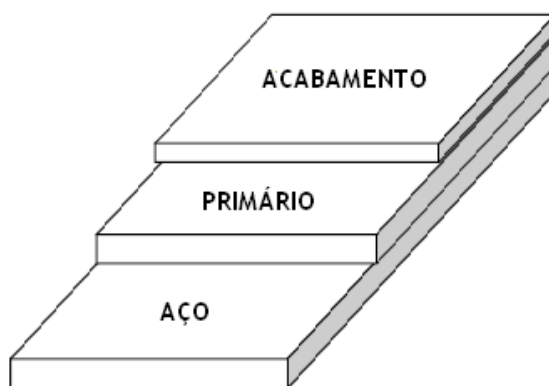


Figura 1 - Posição das tintas num esquema simples de pintura com um primário e um acabamento (adaptado de [4]).

O primário que se vai utilizar no esquema em estudo nesta tese é um primário epóxi rico em zinco de base aquosa. Trata-se de um primário com uma emissão de COVs baixa, sendo a sua principal função a protecção catódica.

O acabamento deste esquema é uma tinta em pó com muito baixa emissão de COVs. Isto porque, como uma tinta em pó é constituída 100 % por sólidos, é tendencialmente isenta de COVs. A sua principal função o efeito barreira.

### 1.1.2 Protecção Catódica

A corrosão metálica (por mecanismo electroquímico) está associada à exposição do metal num meio no qual existe a presença de moléculas de água, juntamente com o gás oxigénio num meio condutor. Todo este processo ocorre no que se designa por célula electroquímica. Todas as células electroquímicas são constituídas por um ânodo, um cátodo, um electrólito, e uma ligação metálica para troca de electrões entre o ânodo e o cátodo [3].

Numa reacção electroquímica, nas áreas anódicas tem lugar uma reacção onde um átomo ou molécula perde electrões. A equação química que traduz uma reacção de oxidação pode ser descrita da seguinte forma:



O  $M$  é o metal,  $M^{n+}$  é o ião metálico e  $n$  o número de electrões. Os electrões libertados na reacção são transferidos para uma zona com um potencial eléctrodo-negativo menor. Os electrões atravessam a superfície metálica condutora e dirigem-se para o cátodo, onde intervêm na reacção de redução:



O  $N$  é o metal,  $N^{n+}$  é o ião metálico e  $n$  o número de electrões. Em que os átomos reduzidos são depositados no cátodo ou libertados sobre a forma de hidrogénio [2-4].

Na protecção catódica faz-se uso da corrente continua para intervir na actividade da célula electroquímica, de forma a evitar a corrosão dos materiais metálicos e das respectivas ligas. Com base neste facto, é possível conceber revestimentos protectores constituídos por metais com função anódica em relação ao aço. Neste âmbito, constituem uma referência os primários formulados com pigmento de zinco.

Como se pode verificar na Figura 2, a acção anticorrosiva é devida, por um lado, ao facto do zinco ser anódico em relação ao aço e, por outro, pelo pigmento de zinco ser o condutor eléctrico, em que os electrões no zinco passam de uma partícula para outra e destas para o metal revestido, diminuindo o potencial deste [1-4].

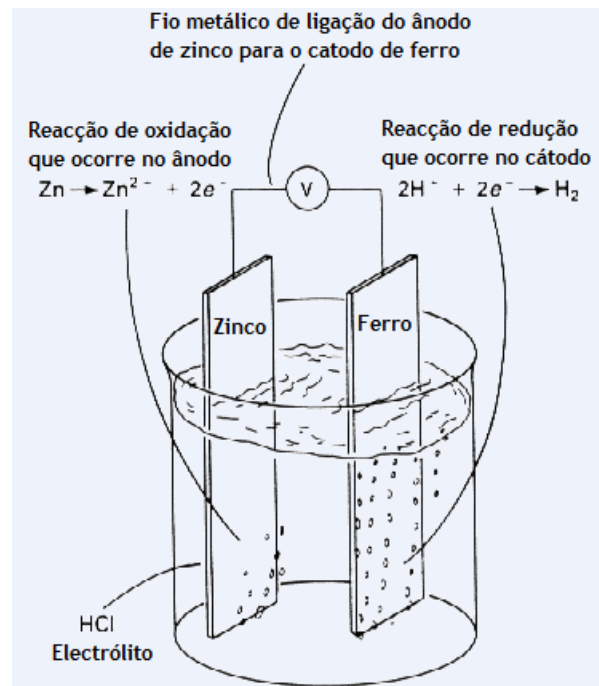


Figura 2 - Célula de corrosão electroquímica (adaptado de [6]).

Os iões ferro carregados positivamente tornam-se assim incapazes de deixar a matriz metálica. Isto deve-se ao facto dos electrões fluírem das zonas com um potencial eléctro-negativo superior para as zonas com um potencial eléctro-negativo inferior. Pode-se verificar quais os metais mais eléctro-negativos através da Figura 3 [1].

Elementos metálicos	Potencial	Anódico
Magnésio	-1,55	Menos nobre Mais eletronegativo 
Alumínio	-1,34	
Zinco	-0,76	
Cromo	-0,55	
Ferro	-0,43	
Níquel	-0,22	
Hidrogênio	0,00	
Cobre	+0,34	 Mais eletropositivo Mais nobre
Prata	+0,80	
		Catódico

Figura 3 - Potenciais eléctrodos padrão [4].

O zinco é assim sacrificado, sofrendo a corrosão para que o aço permaneça intacto. Quanto maior for o conteúdo de zinco na película seca, melhor a protecção anticorrosiva. Mas o teor em pó de zinco contido no revestimento vai diminuindo ao longo do tempo de exposição e o contacto entre as partículas torna-se mais difícil, fazendo com que a capacidade destas tintas para proporcionar protecção catódica diminua [1].

### 1.1.3 Resinas Epóxi

Estas resinas são utilizadas em produtos de dois componentes, fornecidos em duas embalagens, uma contendo a resina epóxi (componente RESIN) e outra contendo o catalisado, também denominado agente de cura ou endurecedor (componente CURE).

As resinas epóxi apresentam diversas vantagens, designadamente uma elevada resistência a solventes e a agentes corrosivos, uma excelente aderência sobre diversos substratos, uma boa estabilidade térmica e dimensional, e boas propriedades mecânicas e eléctricas.

As resinas epóxi mais utilizadas são à base de éter diglicidil de bisfenol-A (EDGBA), obtidas pela reacção entre a epicloriglicina e o bisfenol A, pois são versáteis e de menor custo, podendo ser líquidas, semi-sólidas ou sólidas, dependendo do peso molecular. Estas resinas são di-funcionais, pois contêm dois grupos epóxi por molécula. A Figura 4 demonstra uma resina epóxi (EDGBA) [5 e 10].

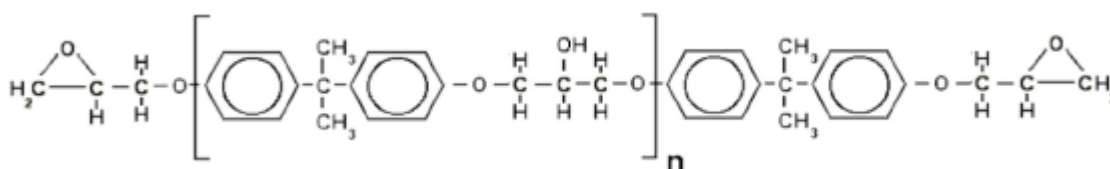


Figura 4 - Resina epóxi (EDGBA) [10].

A letra  $n$  que aparece na resina epóxi (EDGBA) ilustrada na Figura 4 indica o número de repetições do grupo entre parêntesis. Quanto maior for este número, maior será o peso molecular da resina, que a torna mais impermeável e mais aderente. Quando este  $n$  é elevado a resina encontra-se no estado sólido, em contrapartida, se este  $n$  for pequeno a resina está no estado líquido [5 e 10].

A resina epóxi sozinha não tem propriedades interessantes para tintas, é necessário fazê-la reagir com o agente de cura para que se inicie a reacção de polimerização ou de cura, sendo transformada num polímero termoendurecível com uma estrutura tridimensional. A reacção

de cura pode ser realizada tanto à temperatura ambiente como a altas temperaturas, dependendo dos produtos iniciais utilizados no processo ou das propriedades desejadas do produto final, adequadas para a aplicação em tintas. É necessário ter em atenção a proporção de mistura entre a resina epóxi e o agente de cura, visto que a estequiometria desta reacção deve ser a adequada dado que uma pequena variação pode influenciar negativamente as características do polímero final. Dependendo da natureza química do agente de cura, o polímero final obtém propriedades diferentes e específicas. Os agentes de cura mais utilizados são [4]:

- Poliamina

Estes agentes de cura produzem polímeros com excelente dureza, aderência, resistência química e física e resistência a solventes, combustíveis e lubrificantes;

- Poliamida

Estes agentes de cura produzem polímeros com excelente dureza, flexibilidade, aderência e excelente resistência à água e à humidade;

- Aductos Aminados

Estes agentes de cura resultam da reacção entre uma resina epóxi de peso molecular baixo e um excesso de amina em meio solvente para garantir a obtenção de um polímero com um elevado número de grupos amina na cadeia, de modo a que este seja capaz de reagir com uma quantidade suplementar de resina epóxi. Produzem polímeros com uma elevada resistência química a soluções alcalinas, ácidas e solventes.

O tempo de vida útil da mistura (pot-life) de resinas sólidas em solução com poliamidas é superior a 8 horas, mas para os restantes sistemas a duração das misturas (pot-life) é muito variável, dependendo do tipo de endurecedores utilizados [2].

As resinas epóxi são principalmente utilizadas em primários, tintas e vernizes para o segmento dos produtos anticorrosivos. Sendo preferencialmente usadas como ligante para primários ricos em zinco.

Os produtos epóxi são especialmente indicados para o revestimento de betão e aço em ambientes agressivos, tais como ambientes marítimos, industriais, estruturas enterradas no solo ou em condições de imersão.

As tintas epóxi não secam a temperaturas inferiores a 10°C com humidades relativas superiores a 80% [2].

### 1.1.3.1 Resinas Epóxi de Base Aquosa

As resinas epóxi emulsionadas permitem a produção de tintas de base aquosa para metais. A amina usada como agente de cura é utilizada como emulsificante para a resina epóxi. A emulsão é facilmente obtida quando são misturados os dois componentes da tinta, que contêm a resina epóxi e amina.

Depois de misturados os dois componentes da tinta epóxi de base aquosa e aplicada sobre um substrato, a água começa a evaporar, o que vai originar um aumento da concentração da dispersão e a correspondente diminuição da distância entre as partículas do polímero. A evaporação da água faz com que progressivamente as partículas do polímero se aproximem e se juntem, fazendo desaparecer os espaços existentes entre as partículas formando uma película contínua. Este fenómeno designa-se por coalescência, fenómeno que está ilustrado na Figura 5 [8].



Figura 5 - Sequência do processo de secagem por coalescência [9].

As resinas epóxi podem ser dispersas em água pela copolimerização com polímeros contendo grupos funcionais polares, tais como os grupos hidroxilo presentes em polímeros acrílicos e metacrílicos. O peso molecular da resina, a funcionalidade e a estequiometria do agente de cura podem influenciar as propriedades da tinta aplicada.

As resinas epóxi aquosas têm como base dois tipos de epóxi e são classificados pelo estado físico da resina utilizada [9]:

- O primeiro tipo tem um peso molecular baixo, encontra-se no estado líquido e tem uma concentração do grupo epóxi alto. Este sistema geralmente utiliza éter diglicidil de bisfenol-A (EDGBA), tendo como agente de cura usual a amina que actua como emulsionante para a resina epóxi. A alta funcionalidade do grupo epóxi e a proximidade com a amina faz com que a reacção seja rápida, tendo como resultado um tempo útil de duração de mistura (pot-life) muito curto. Apesar dos revestimentos pintados com esta resina epóxi líquida ter uma dureza elevada, a sua flexibilidade e resistência ao impacto é baixo. São adequadas para aplicações sobre cimento, mas não apresentam propriedades adequadas para aplicações em substratos de metal;
- O outro tipo de resinas epóxi, que visa superar as limitações evidenciadas nas resinas anteriores, tem um peso molecular elevado e encontra-se no estado sólido. A maioria das tintas com resinas deste tipo contém um co-solvente e necessitam de um agente de coalescência. O agente de cura neste caso também é normalmente uma amina, mas não serve para emulsionar a resina epóxi. Estas resinas epóxi sólidas são pré-dispersas com 50-55% de sólidos em água e co-solventes. Para auxiliar no processamento da resina epóxi sólida é adicionado 5-10% de um solvente, eliminando qualquer possibilidade da formulação ser isenta de compostos orgânicos voláteis (COVs).

## 1.2 Contributos do Trabalho

A realização desta tese contribui para o desenvolvimento de um produto para o qual a CIN não tinha nenhuma alternativa no mercado. Este produto inovador, produzido com o intuito de satisfazer o pedido de um dado cliente, será mais tarde utilizado para outros clientes e situações. Trata-se de um primário epóxi rico em zinco de base aquosa tendo como principais funções a protecção anticorrosiva de substratos de aço e a diminuição da emissão de COVs.

## 1.3 Organização da Tese

No capítulo 1 está descrito o enquadramento da tese, o porquê da necessidade de criar um produto com estas especificidades, o problema e a dificuldade da na produção deste tipo de produto. Descrevem-se os esquemas de pintura estudados, os princípios básicos sobre a corrosão e a protecção catódica e as principais características e funcionalidades das resinas epóxi.

No capítulo 2 é apresentado o estado da arte dos primários epóxi ricos em zinco de base aquosa, a situação actual de mercado, o porquê da utilização dos produtos de base aquosa em detrimento dos de base solvente e a evolução dos primários de zinco.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais, e os métodos utilizados para a caracterização do esquema de pintura em estudo.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões das características do esquema em estudo, com diferentes primários aplicados. Utilizou-se um primário formulado pela CIN, um primário formulado pela concorrência e que é utilizado como principal produto de comparação com os dois primários desenvolvidos no presente trabalho.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho.

Por fim, no capítulo 6 encontra-se uma avaliação final do trabalho.



## 2 Estado da Arte

O zinco começou a ser utilizado com o intuito de proteger o aço da corrosão em 1742 através de uma demonstração de um químico francês de nome P. J. Malouin.

A primeira patente para o uso de zinco para a protecção de aço contra a corrosão foi registada na França e na Grã-Bretanha por volta de 1800, citando um processo em que limpavam o aço em grandes tanques, e de seguida mergulhavam esse aço num banho de zinco puro líquido. Isto é actualmente conhecido como galvanização por banho de imersão a quente.

A galvanização de imersão a quente gerou outros inúmeros processos com base na utilização do zinco elementar para a protecção da corrosão, como por exemplo as tintas ricas em zinco.

As tintas ricas em zinco foram primeiramente desenvolvidas na Austrália em 1930. Ao longo dos anos, as formulações das tintas ricas em zinco tiveram uma grande mudança e actualmente existe uma grande variedade de tintas ricas em zinco com diferentes teores de zinco no mercado.

Tintas orgânicas ricas em zinco consistem normalmente em resina epóxi ou outros polímeros que actuam como “cola” para suportar as partículas de pó de zinco juntas e promover a aderência ao substrato de aço.

Tintas inorgânicas ricas em zinco são maioritariamente baseadas em silicatos alquídicos que actuam da mesma forma que os epóxi nas tintas anteriores.

Em ambos os casos a concentração de zinco tem de ser suficientemente elevada para promover a condutividade eléctrica no filme seco, caso contrário, a protecção catódica não é fornecida ao substrato de aço.

As tintas ricas em zinco são também frequentemente usadas para reparar pequenos defeitos em superfícies de aço galvanizado, sendo este método aprovado pela ASTM A780 - Standard Practice for Repair of Damaged and Uncoated Áreas of Hot-Dip Galvanized Coatings [7].

Devido ao facto da legislação ambiental estar cada vez rigorosa, as tintas de base aquosa têm ganho um papel cada vez mais importante nos revestimentos industriais. Neste caso as resinas epóxi consideradas menos agressivas para o meio ambiente são as resinas epóxi de base aquosa.

Sendo o objectivo expresso nesta tese o desenvolvimento de um primário epóxi rico em zinco de base aquosa, contudo, este tipo de produto exige uma tecnologia inovadora para resolver o problema da formação de hidrogénio quando o zinco está em contacto com a água:



Existem no mercado duas empresas que produzem primários epóxi rico em zinco de base aquosa com três componentes. Isto é, um componente contém a resina epóxi, outro o agente de cura, e outro o pó de zinco que é adicionado à mistura dos outros dois componentes. Este tipo de primários de 3 componentes não são muito práticos, devido ao facto de ser necessário juntar o pó de zinco na preparação da mistura, o que não é adequado ao mercado de produtos industriais, que é o mercado a que se destina o primário sobre o qual se está a elaborar esta tese.

Outra empresa que produz primários epóxi rico em zinco de base aquosa, mas com dois componentes, que é uma tecnologia mais inovadora, e que vai de encontro ao objectivo que se procura para esta tese. Este primário vai servir como principal produto de comparação para o primário que se vai elaborar no decurso desta tese.

### 3 Descrição Técnica

Durante a realização da presente tese desenvolveram-se duas formulações (formulação A e formulação B) de primários epóxi ricos em zinco de base aquosa, de dois componentes. As principais famílias de matérias-primas que se utilizaram para a formulação destes primários foram: resina epóxi, pigmento de zinco, aditivos e agente de cura poliamina. Ambas as formulações têm a mesma estequiometria da reacção entre a resina epóxi e o agente de cura, tendo como diferenças o tipo de resina epóxi, os aditivos, o agente de cura e a relação de mistura entre o componente 1 e o componente 2. Na formulação A a relação de mistura é 77,7 % em peso de componente 1 e 23,3 % em peso de componente 2. Na formulação B a relação de mistura é 94,3 % em peso de componente 1 e 5,7 % em peso de componente 2.

Avaliaram-se quatro primários:

- Primário epóxi de zinco de base solvente;
- Primário epóxi rico em zinco de base aquosa da concorrência, de 2 componentes;
- Primário epóxi rico em zinco de base aquosa desenvolvido nesta tese, formulação A;
- Primário epóxi rico em zinco de base aquosa desenvolvido nesta tese, formulação B.

Os primários foram aplicados no laboratório da CIN, com uma pistola convencional em chapas de aço, que sofreram um tratamento se superfície por decapagem com jacto abrasivo ao grau Sa 2½ segundo a norma ISO 8501-1. A norma ISO 8501-1 identifica diversos graus de limpeza de aço designados por graus de preparação de superfície, que estão ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Graus de preparação de superfícies [2].

Grau	Descrição
St 2	Limpeza cuidadosa com ferramentas manuais e mecânicas
St 3	Limpeza muito cuidadosa com ferramentas manuais e mecânicas
Sa 1	Limpeza ligeira por projecção de abrasivo
Sa 2	Limpeza cuidadosa por projecção de abrasivo
Sa 2½	Limpeza muito cuidadosa por projecção de abrasivo (a metal quase branco)
Sa 3	Limpeza extremamente cuidadosa por projecção de abrasivo (metal branco)
Fi	Limpeza à chama

A rugosidade das chapas de aço obtida após a decapagem foi de um  $R_z$  aproximadamente igual a 25  $\mu\text{m}$ . O  $R_z$  é a rugosidade média e corresponde à média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial ( $Z_i$ ), em esta rugosidade parcial é a soma dos valores absolutos dos

pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média, existentes no comprimento de amostragem ( $l_e$ ). Na representação gráfica do perfil, o valor da rugosidade parcial corresponde à altura entre os pontos máximo e mínimo do perfil, no comprimento de amostragem. A Figura 6 ilustra o cálculo para obter-se o valor de  $R_z$  [19].

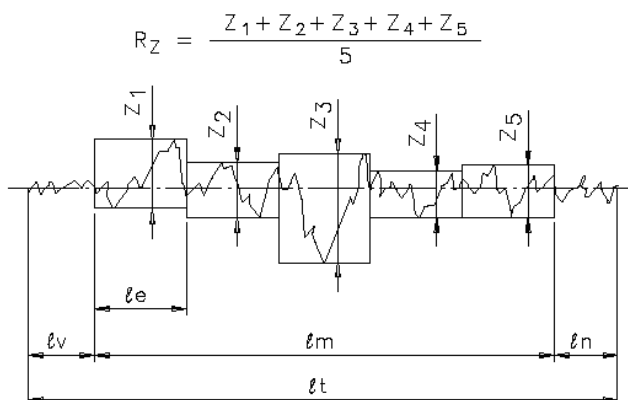


Figura 6 - Cálculo do valor de  $R_z$  [19].

A sua viscosidade de aplicação dos primários foi medida num copo Ford 4, a 23 °C, foi a seguinte:

- Primário da CIN, base solvente, sem nenhuma diluição é cerca de 20,0 s;
- Primário da concorrência, diluído 40 % em volume com água é cerca de 45,0 s;
- Primário formulação A, diluído 15 % em peso com água é cerca de 24,0 s;
- Primária formulação B, diluído 15 % em peso com água é cerca de 25,0 s;

A tinta de acabamento aplicada foi uma tinta em pó termoendurecível de base poliéster da CIN que foi aplicada cerca de 45 minutos após a aplicação do primário. A aplicação e cura da tinta em pó foi feita no laboratório Megadur (unidade de fabrico de tintas em pó da CIN INDÚSTRIA).

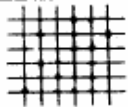
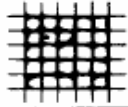

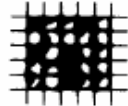
A espessura seca obtida para os diferentes primários foi cerca de 20-25  $\mu\text{m}$  e de acabamento foi de 60  $\mu\text{m}$ , contabilizando um total de espessura seca do esquema de 80-85  $\mu\text{m}$ . Os esquemas ficaram 72 horas a secar às condições de temperatura 23 °C e de humidade relativa 50 %, antes de serem submetidos aos ensaios.

O primário desenvolvido nesta tese é para um dado cliente. A especificação deste cliente exige os seguintes testes: aderência de quadrícula (EN ISO 2409), aderência de tracção (ISO 4624), Prohesion/QUV A (EN ISO 11997-2), câmara de condensação (EN ISO 6270-1), nevoeiro salino (ISO 9227 - Método 1) e imersão em água (EN ISO 2812-2).

### 3.1 Aderência de Quadrícula

Este ensaio foi realizado de acordo com a NP EN ISO 2409. Utilizou-se um instrumento cortante simples com lâmina única (faca Stanley). O espaçamento de corte foi cerca de 2 mm. A classificação da aderência de quadrícula está ilustrada na Tabela 2, e este teste é feito antes dos ensaios de envelhecimento acelerado (Prohesion/QUV-A, câmara de condensação e nevoeiro salino) e imersão em água. A sua classificação tem de ser  $\leq 1$  para satisfazer a especificação do cliente. Realiza-se também este teste depois dos ensaios de envelhecimento acelerado e imersão em água, em que para satisfazer a especificação do cliente tem de ter uma classificação de  $\leq 2$ .

Tabela 2 - Classificação do teste de aderência de quadrícula [11].

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

## 3.2 Aderência de Tracção

Este ensaio foi realizado segundo a norma NP EN ISO 4624. O equipamento de tracção utilizado é o Elcometer 106/4, com as bolachas de ensaio com um diâmetro de 20 mm, com as superfícies da bolacha e do revestimento ligeiramente lixadas e com a utilização de uma cola epoxídica. Este ensaio é representado na Figura 7.

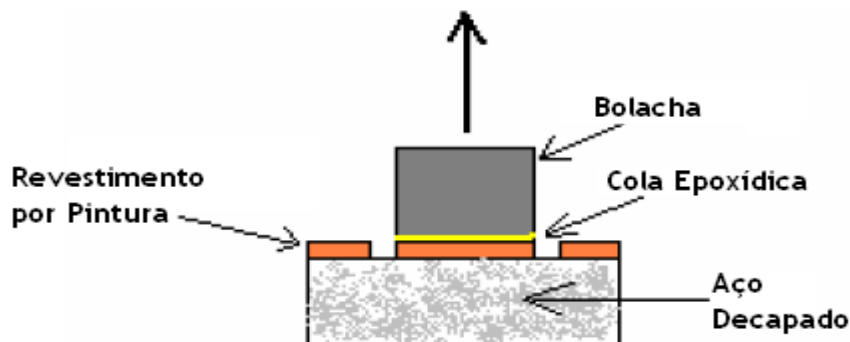


Figura 7 - Ensaio de aderência de tracção.

Neste ensaio a especificação do cliente é que a resistência de rotura seja superior a 8 MPa para roturas do tipo A. As roturas podem ser de diferentes naturezas [12]:

- A - rotura de coesão do substrato;
- A/B - rotura de aderência entre o suporte e a primeira camada;
- B - rotura de coesão da primeira camada;
- B/C - rotura de aderência entre a primeira e a segunda camada;
- -/Y - rotura de aderência entre a camada final e a cola;
- Y - rotura de coesão da cola;
- Y/Z - rotura de aderência entre a cola e a bolacha.

### 3.3 Prohesion/QUV-A

Este ensaio foi realizado de acordo com a NP ISO 11997-2. Segundo esta norma os provetes devem ser sujeitos ao seguinte ciclo: 7 dias de exposição em câmara de QUV-A e 7 dias de exposição em câmara de Prohesion. O ensaio de QUV-A foi realizado de acordo com a ISO 11507. Segundo esta norma os provetes devem estar sujeitos ao seguinte ciclo: 4 horas de exposição à radiação ultravioleta (lâmpadas fluorescentes UVA-340) a 60 °C e 4 horas de exposição à condensação a 50 °C. O ensaio de Prohesion foi realizado de acordo com a ASTM G85 (A5). Segundo esta norma, os provetes devem ser sujeitos ao seguinte ciclo: 1 hora de uma atmosfera salina (de uma solução electrolítica constituída por 0,05 % de cloreto de sódio e por 0,35 % de sulfato de amónio) a temperatura ambiente e 1 hora de atmosfera seca a 35 °C. O ensaio foi realizado em duplicado e teve a duração de 1000 horas [13].

Neste ensaio, as especificações do cliente são:

- Para a corrosão na superfície tem que ser Ri 0;
- Para a corrosão no corte tem que ser  $\leq 2$  mm;
- Para o empolamento na superfície tem que ser 0;
- Para o empolamento no corte tem de ser  $\leq 3$  mm.

A corrosão foi avaliada de acordo com a norma ISO 4628/3, que avalia o grau de enferrujamento Ri através de padrões fotográficos apresentados nas Figuras 8 a 12. As áreas enferrujadas nas quais a ferrugem é desenvolvida através da película e visível no substrato, são ilustradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Grau de corrosão e área corroída [14].

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



Figura 8 - Grau de corrosão Ri 1 [14].



Figura 9 - Grau de corrosão Ri 2 [14].

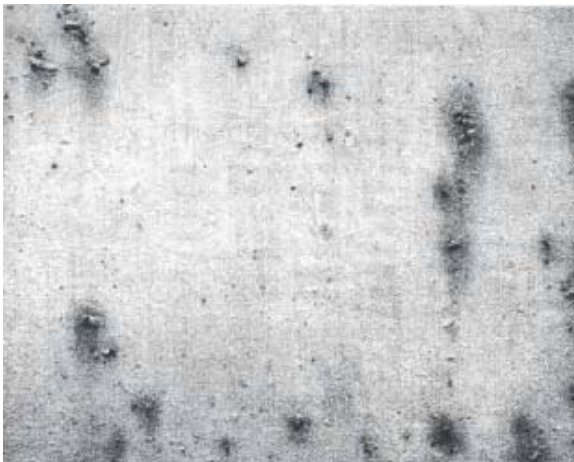


Figura 10 - Grau de corrosão Ri 3 [14].

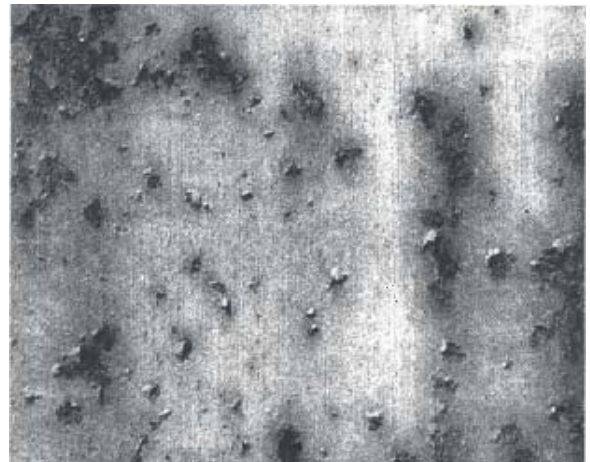
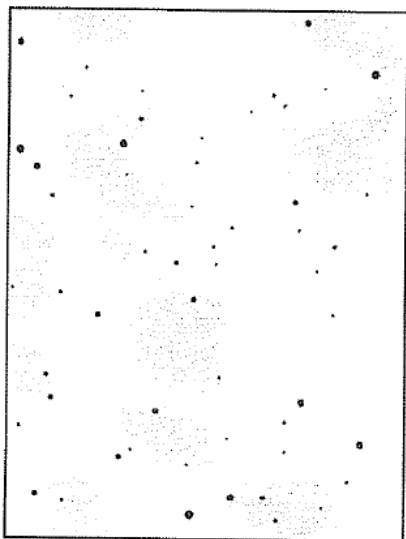


Figura 11 - Grau de corrosão Ri 4 [14].



Figura 12 - Grau de corrosão Ri 5 [14].

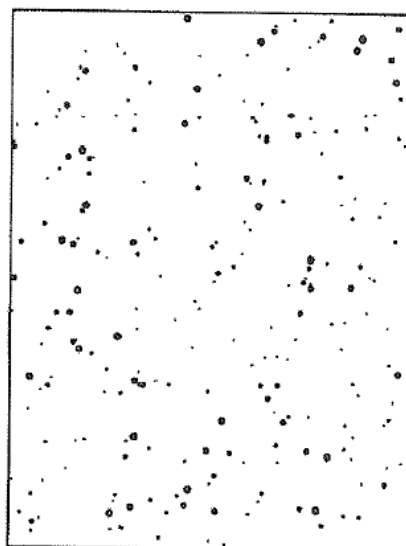
O empolamento foi avaliado segundo a norma ISO 4628/2, que avalia a quantidade e dimensão dos empolamentos do revestimento através de padrões, como por exemplo os que estão representados nas Figuras 13 e 14.



a) Quantidade ou densidade - 2

Dimensão - 3

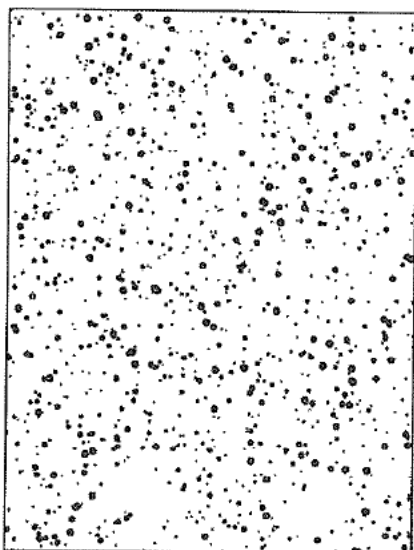
Avaliação - 2(S3)



b) Quantidade ou densidade 3

Dimensão - 3

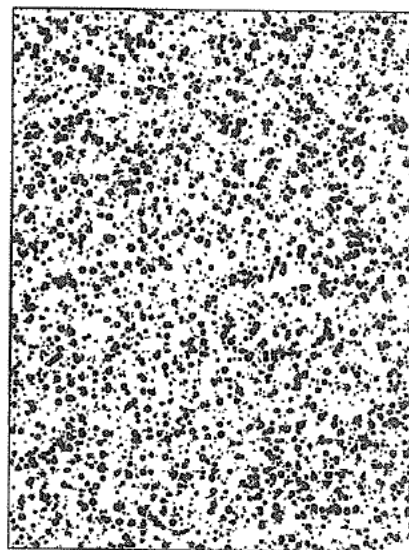
Avaliação - 3(S3)



c) Quantidade ou densidade - 4

Dimensão - 3

Avaliação - 4(S3)

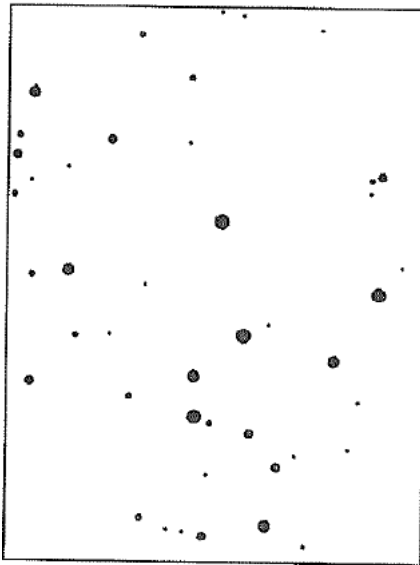


d) Quantidade ou densidade - 5

Dimensão - 3

Avaliação - 5(S3)

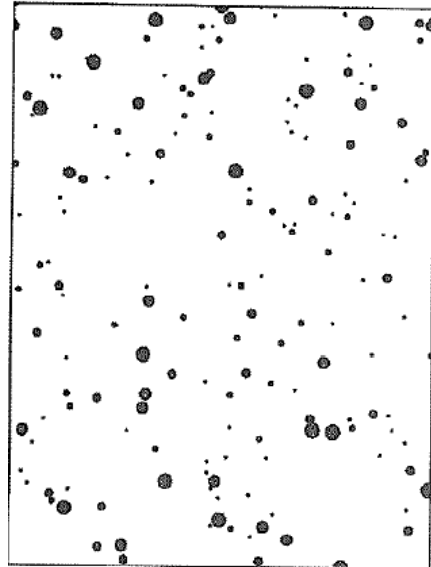
Figura 13 - Empolamentos de dimensão 3 (adaptado de [15]).



a) Quantidade ou densidade - 2

Dimensão - 4

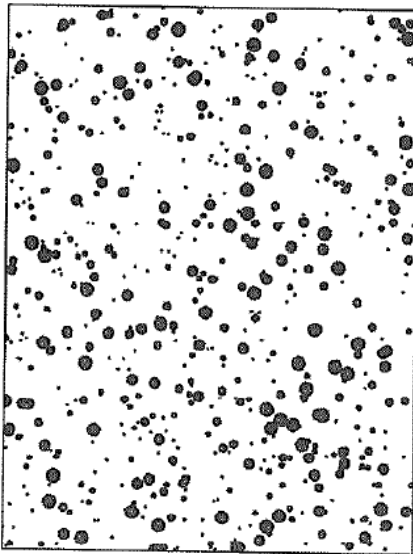
Avaliação - 2(S4)



b) Quantidade ou densidade 3

Dimensão - 4

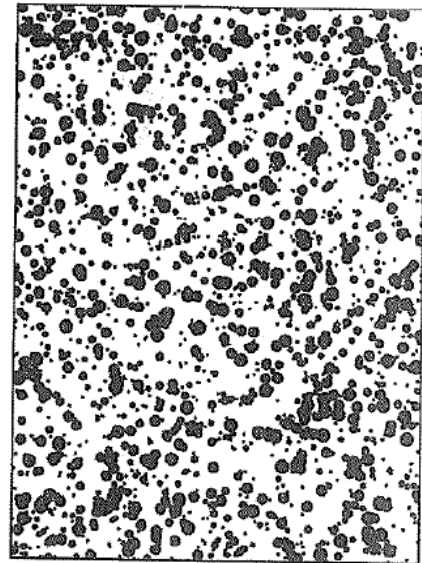
Avaliação - 3(S4)



c) Quantidade ou densidade - 4

Dimensão - 4

Avaliação - 4(S4)



d) Quantidade ou densidade - 5

Dimensão - 4

Avaliação - 5(S4)

Figura 14 - Empolamentos de dimensão 4 (adaptado de [15]).

### 3.4 Câmara de Condensação

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma NP EN ISO 6270-1. Segundo esta norma os provetes devem ser sujeitos a uma atmosfera saturada de humidade a uma temperatura de 38 °C. Este ensaio foi feito em duplicado e teve a duração de 720 horas [16]. Neste ensaio a corrosão é avaliada segundo a norma ISO 4628/3 e o empolamento avaliado segundo a norma ISO 4628/2, já referidas no ponto 3.3.

Neste ensaio, as especificações do cliente são:

- Para a corrosão na superfície tem que ser Ri 0;
- Para a corrosão no corte tem que ser  $\leq 2$  mm;
- Para o empolamento na superfície tem que ser 0;
- Para o empolamento no corte tem de ser  $\leq 3$  mm.

### 3.5 Nevoeiro Salino

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ISO 9227 - Método 1. Segundo esta norma, os provetes devem ser sujeitos a uma atmosfera constante de nevoeiro salino (de uma solução electrolítica constituída por 5% de NaCl) a uma temperatura de 35°C. Este ensaio foi feito em duplicado, tendo sido feitos dois cortes em forma de “X” em cada provete, com a duração de 720 horas [17]. Neste ensaio a corrosão foi avaliada segundo a norma ISO 4628/3 e o empolamento segundo a norma ISO 4628/2, já referidas no ponto 3.3.

Neste ensaio, as especificações do cliente são:

- Para a corrosão na superfície tem que ser Ri 0;
- Para a corrosão no corte tem que ser  $\leq 3$  mm;
- Para o empolamento na superfície tem que ser 0;
- Para o empolamento no corte tem de ser  $\leq 4$  mm.

### 3.6 Imersão em Água

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma EN ISO 2812-2, no qual é definido que os provetes são imersos em água e os efeitos da imersão são avaliados segundo um critério previamente acordado entre as partes interessadas. Utiliza-se uma tina com dimensões adequadas como utensílio para imergir os provetes, de modo a que estes fiquem totalmente submersos na água. Esta tina tem de ter tampa e ter um aquecimento com controlo termostático a uma temperatura de 40 °C. O ensaio teve uma duração de 400 horas [18].

A especificação do cliente para o empolamento na superfície, exige grau 0, em que a avaliação do empolamento é feita segundo a norma ISO 4628/2, já referida no ponto 3.3.

## 4 Resultados e Discussão

Como referido anteriormente, os esquemas de pintura em estudo, consistem:

- Na aplicação de um primário epóxi de zinco de base solvente da CIN e uma tinta em pó como acabamento - Esquema Base Solvente;
- Na aplicação de um primário epóxi rico em zinco de base aquoso da concorrência, e uma tinta em pó como acabamento - Esquema Concorrência;
- Na aplicação de um primário epóxi rico em zinco de base aquoso desenvolvido nesta tese (formulação A) e uma tinta em pó como acabamento - Esquema Formulação A;
- Na aplicação de um primário epóxi rico em zinco de base aquoso desenvolvido nesta tese (formulação B) e uma tinta em pó como acabamento - Esquema Formulação B;

Foi usada a mesma tinta em pó da CIN em todas as aplicações efectuadas.

### 4.1 Aderência de Quadrícula

Na Tabela 4 estão representados os resultados de aderência de quadrícula antes dos ensaios de envelhecimento acelerado (Prohesion/QUV-A, câmara de condensação e nevoeiro salino) e imersão em água.

Tabela 4 - Aderência de quadrícula antes dos de envelhecimento acelerado (Prohesion/QUV-A, câmara de condensação e nevoeiro salino) e imersão em água (escala de 0 a 5, sendo 0 o melhor).

Esquema	Aderência de Quadrícula
Base Solvente	0
Concorrência	0
Formulação A	0
Formulação B	0

Analisando os resultados anteriores verificou-se que estes satisfazem os valores especificados pelo cliente, em que a aderência de quadrícula antes dos ensaios de envelhecimento acelerado (Prohesion/QUV-A, câmara de condensação e nevoeiro salino) e imersão em água, tem de ser  $\leq 1$ .

Na Tabela 5 estão representados os resultados dos testes de aderência após os ensaios de envelhecimento acelerado (Prohesion/QUV-A, câmara de condensação e de nevoeiro salino) e imersão em água, sendo este ensaio de aderência de quadrícula feito após 24 horas da saída dos provetes dos ensaios de envelhecimento acelerado e imersão em água.

Tabela 5 - Aderência de quadrícula após os ensaios de envelhecimento acelerado (Prohesion/QUV-A, câmara de condensação e de nevoeiro salino) e imersão em água (escala de 0 a 5, sendo 0 o melhor).

Esquema	Aderência de Quadrícula			
	Prohesion/QUV A	Câmara de condensação	Nevoeiro Salino	Imersão em Água
Base Solvente	0	0	0	0
Concorrência	0	3	2	3
Formulação A	0	3	3	3
Formulação B	0	3	0	4

O valor especificado pelo cliente para a aderência de quadrícula após os ensaios de envelhecimento acelerado (Prohesion/QUV-A, câmara de condensação e nevoeiro salino) e imersão em água têm de ser  $\leq 2$ .

Após a análise da Tabela 5 verifica-se que os resultados são satisfatórios e estão dentro do valor especificado pelo cliente, em todos os esquemas para os ensaios de aderência de quadrícula após o ensaio de Prohesion/QUV-A.

Relativamente aos valores de aderência de quadrícula após o ensaio de câmara de condensação, verifica-se que apenas o esquema de base solvente está dentro do valor especificado pelo cliente. Todos os outros esquemas têm valores superiores ao especificado, logo não cumprem a especificação do cliente.

Após os ensaios de nevoeiro salino, os valores de aderência de quadrícula apenas não cumprem o requisito do cliente no caso do esquema da formulação A, que tem um valor superior ao especificado pelo cliente. Dentro dos valores satisfatórios, verifica-se que o esquema da concorrência tem um valor igual a 2 e por isso pior que os valores do esquema de base solvente e formulação B que tiveram valores de 0.

Relativamente aos valores de aderência de quadrícula após o ensaio de imersão em água, verificou-se que apenas o esquema de base solvente está dentro do valor satisfatório referenciado pelo cliente. Todos os outros esquemas tiveram valores superiores ao especificado pelo cliente, com o esquema da formulação B a ter o pior resultado com um valor de 4.

## 4.2 Aderência de Tracção

Estão representados abaixo na Tabela 6, os resultados da aderência de tracção antes dos ensaios de envelhecimento acelerado (Prohesion/QUV-A, câmara de condensação e de nevoeiro salino) e imersão em água.

Tabela 6 - Aderência de tracção antes dos ensaios de envelhecimento acelerado (Prohesion/QUV-A, câmara de condensação e de nevoeiro salino) e imersão em água.

Esquema	Aderência de Tracção	
	Resistência de Rotura	Natureza da Rotura
Base Solvente	6 MPa	-/Y (100 %)
Concorrência	6 Mpa	-/Y (100 %)
Formulação A	6 MPa	-/Y (100 %)
Formulação B	6 MPa	-/Y (100 %)

-/Y - é a rotura de aderência entre a camada final e a cola.

Neste ensaio a especificação do cliente é que a resistência de rotura seja superior a 8 MPa para roturas do tipo A.

Como se verifica na Tabela 6 a resistência de rotura é inferior ao valor de 8 MPa, mas estes resultados acabam por ser inconclusivos, porque a rotura é entre a camada final e a cola. Pode-se concluir, que ou a cola não é suficientemente forte ou não tem uma aderência boa sobre o acabamento do esquema.

O valor de percentagem apresentado na natureza da rotura refere-se à percentagem da área da bolacha onde se deu a rotura. O valor de 100 % significa que a totalidade da área da bolacha apresenta aquela natureza de rotura.

### 4.3 Prohesion/QUV A

Na Tabela 7 estão representados os resultados dos ensaios de Prohesion/QUV-A.

Tabela 7 - Ensaios de Prohesion/QUV-A.

Esquema	Corrosão		Empolamento	
	Corte	Superfície	Corte	Superfície
Base Solvente	No corte	Ri 0	2 mm	0
Concorrência	No corte	Ri 0	2 mm	0
Formulação A	No corte	Ri 0	3 mm	0
Formulação B	0,25 mm	Ri 0	3 mm	0

Neste ensaio, as especificações do cliente são:

- Para a corrosão na superfície tem que ser Ri 0;
- Para a corrosão no corte tem que ser  $\leq 2$  mm;
- Para o empolamento na superfície tem que ser 0;
- Para o empolamento no corte tem de ser  $\leq 3$  mm.

Como se pode ver pelos resultados representados na Tabela 7, todos os esquemas cumprem os valores especificados pelo cliente, relativamente à corrosão e ao empolamento.

### 4.4 Câmara de Condensação

Na Tabela 8 encontram-se representados os resultados dos ensaios de câmara de condensação.

Tabela 8 - Ensaios de câmara de condensação (empolamento: quantidade - escala 0 a 5, dimensão - escala S1 a S5; 0 é melhor).

Esquema	Corrosão		Empolamento	
	Corte	Superfície	Corte	Superfície
Base Solvente	No corte	Ri 0	0 mm	0
Concorrência	No corte	Ri 0	-	4(S4)
Formulação A	No corte	Ri 0	0 mm	5(S1)
Formulação B	No corte	Ri 0	0 mm	2(S2)

Neste ensaio, as especificações do cliente são:

- Para a corrosão na superfície tem que ser Ri 0;
- Para a corrosão no corte tem que ser  $\leq 2$  mm;
- Para o empolamento na superfície tem que ser 0;
- Para o empolamento no corte tem de ser  $\leq 3$  mm.

Pode-se verificar ao analisar a Tabela 8 que o único esquema que cumpre todos os requisitos é o esquema de base solvente. Todos os outros esquemas obtêm valores não satisfatórios no empolamento na superfície que deve ser 0.

A omissão de valor no caso do esquema da concorrência para o empolamento no corte é devida, ao facto de não se conseguir distinguir o empolamento do corte do empolamento da superfície, porque a quantidade do empolamento da superfície é elevado.

## 4.5 Nevoeiro Salino

Encontram-se representados na Tabela 9 os resultados dos ensaios de nevoeiro salino.

Tabela 9 - Ensaio de nevoeiro salino (empolamento: quantidade - escala 0 a 5, dimensão - escala S1 a S5; 0 é melhor).

Esquema	Corrosão		Empolamento	
	Corte	Superfície	Corte	Superfície
Base Solvente	0,75 mm	Ri 0	3 mm	0
Concorrência	0,75 mm	Ri 0	2 mm	0
Formulação A	0,5 mm	Ri 0	3 mm	0
Formulação B	0,5 mm	Ri 0	1 mm	0

Neste ensaio, as especificações do cliente são:

- Para a corrosão na superfície tem que ser Ri 0;
- Para a corrosão no corte tem que ser  $\leq 3$  mm;
- Para o empolamento na superfície tem que ser 0;
- Para o empolamento no corte tem de ser  $\leq 4$  mm.

Como pode-se verificar, depois de analisar a Tabela 9, todos os esquemas têm valores satisfatórios e cumprem as especificações do cliente. Apesar disso o esquema da formulação B

é o que obtém valores mais baixos relativamente à corrosão no corte e empolamento no corte, logo é o esquema que apresenta melhores resultados no ensaio de nevoeiro salino.

## 4.6 Imersão em Água

Estão representados abaixo na Tabela 10, os resultados dos ensaios de imersão em água a 40 °C.

Tabela 10 - Ensaios de imersão em água (empolamento: quantidade - escala 0 a 5, dimensão - escala S1 a S5; 0 é melhor).

Esquema	Empolamento
Base Solvente	0
Concorrência	5(S2)
Formulação A	5(S1)
Formulação B	3(S3)

O empolamento de superfície tem de ser 0 para o ensaio de imersão em água, segundo a especificação do cliente.

Verifica-se pela Tabela 10 que apenas o esquema de base solvente cumpre o valor especificado pelo cliente, todos os outros esquemas têm valores não satisfatórios para o empolamento na superfície.

Existe a necessidade de melhorar o comportamento das formulações A e B em câmara de condensação e em imersão em água, relativamente ao empolamento de superfície e ao teste de aderência de quadrícula realizado após estes ensaios.

Foi feita uma comparação entre o esquema da formulação A e o esquema da formulação B e verifica-se que o esquema da formulação B tem um comportamento melhor na generalidade dos ensaios. Estes dois esquemas não cumprem os valores especificados pelo cliente genericamente nos mesmos parâmetros, com a excepção no caso da formulação A que também não cumpre as especificações no teste de aderência de quadrícula após ensaio de nevoeiro salino.

A rugosidade do substrato pode também ter uma influência importante nos resultados dos ensaios de imersão em água e de aderência de quadrícula após esses ensaios, de acordo com

a experiência da CIN em primários de zinco de base solvente. Um perfil de rugosidade demasiado baixa para as características do primário, que neste caso é um primário rico em zinco e por isso tem uma grande percentagem de sólidos, pode não promover uma boa aderência do revestimento. Por este facto, decidiu-se fazer testes na linha industrial do cliente, em suportes preparados pelo cliente, com a rugosidade real.

Decidiu-se utilizar o esquema da formulação B para realizar o ensaio industrial no cliente, devido ao facto dos resultados deste esquema serem melhores que os do esquema formulação A. O primário da formulação B tem uma aplicabilidade semelhante ao primário da concorrência e melhor que o primário da formulação A, no que diz respeito principalmente ao tempo de secagem do primário que é um requisito muito importante para a aplicação na linha industrial do cliente. Na prática, existe apenas um curto período de tempo entre a pintura do primário e a pintura do acabamento, e o primário necessita de estar suficientemente seco quando for aplicada a tinta em pó como acabamento. Optou-se também pelo primário da formulação B, devido a haver uma maior disponibilidade de quantidades industriais das resinas que se utilizam na sua formulação e o preço das matérias-primas utilizadas na formulação B ser mais interessante que os da formulação A.

Realizou-se o ensaio industrial no cliente com o esquema da formulação B, e aplicou-se também o esquema de base solvente para servir de comparação, visto que é o esquema que o cliente utiliza actualmente e que pretende substituir por uma alternativa de base aquosa.

No ensaio industrial com a formulação B obteve-se um bom aspecto do esquema e uma boa secagem do primário, apesar de haver a formação de algum sedimento num dos componentes.

Foram recolhidas algumas chapas de aço preparadas e pintadas pelo cliente, com o objectivo de submete-las a ensaios de imersão em água a 40 °C. Escolhe-se o ensaio de imersão em água por ser o ensaio no qual detectaram-se mais problemas. Como se referiu anteriormente, havia a necessidade de melhorar o comportamento em câmara de condensação e imersão em água. O ensaio de imersão em água é mais agressivo e por esta razão tem valores piores que o ensaio em câmara de condensação. Logo, ao obterem-se resultados positivos no ensaio de imersão em água, prevê-se também obter-se resultados positivos no ensaio em câmara de condensação. Outra vantagem é o tempo de duração do ensaio, o da imersão em água é de 400 horas e o de câmara de condensação é de 720 horas.

As chapas de preparadas pelo cliente têm um  $R_z$  de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ . São apresentados os resultados de imersão em água e de aderência de quadrícula após ensaio de imersão em água nas Tabelas 11 e 12 respectivamente.

Tabela 11 - Ensaio de imersão em água (empolamento: quantidade - escala 0 a 5, dimensão - escala S1 a S5; 0 é melhor).

Esquema	Empolamento
Base Solvente	0
Formulação B	0

Tabela 12 - Aderência de quadrícula após ensaio de imersão em água (empolamento: quantidade - escala 0 a 5, dimensão - escala S1 a S5; 0 é melhor).

Esquema	Aderência de Quadrícula
Base Solvente	0
Formulação B	0

Verifica-se que existe uma clara melhoria nos resultados de imersão em água e aderência de quadrícula após o ensaio de imersão em água, quando foram usados provetes preparados pelo cliente. Estes resultados representados nas Tabelas 11 e 12 cumprem os requisitos do cliente. O teste de aderência antes dos ensaios de envelhecimento acelerado e imersão em água também apresentou resultados satisfatórios, tendo o seu valor sido 0. Os restantes ensaios da especificação do cliente estão ainda a decorrer. Contudo, como no ensaio considerado crítico (imersão em água) o resultado foi satisfatório prevê-se que os restantes resultados sejam também satisfatórios.

Decidiu-se avaliar a importância de algumas variáveis nomeadamente a rugosidade, a cura do primário, o tempo de espera antes da realização dos ensaios e a adição de promotores de aderência. Para isso fez-se a preparação das seguintes esquemas:

- Proвете 1 - Primário da formulação B e acabamento com tinta em pó de poliéster, com cerca de 45 minutos de secagem do primário antes de aplicar o acabamento;
- Proвете 2 - Primário da formulação B e acabamento com tinta em pó de poliéster, com 16 horas de secagem do primário antes de aplicar o acabamento;

- Provete 3 - Primário da formulação B com um aditivo para promover aderência (Aditivo A) e acabamento com tinta em pó de poliéster, com cerca de 45 minutos de secagem do primário antes de aplicar o acabamento;
- Provete 4 - Primário da formulação B com um aditivo para promover aderência (Aditivo B) e acabamento com tinta em pó de poliéster, com cerca de 45 minutos de secagem do primário antes de aplicar o acabamento.

O primário foi aplicado com uma pistola convencional em chapas de aço, que sofreram um tratamento se superfície por decapagem com jacto abrasivo ao grau Sa 2½ no laboratório da CIN. A tinta em pó de poliéster foi aplicada no laboratório da Megadur (unidade de fabrico de tintas em pó da CIN INDÚSTRIA).

O valor da rugosidade ( $R_z$ ) destas chapas após a decapagem é de aproximadamente 35  $\mu\text{m}$ .

A espessura seca obtida para os diferentes primários foi cerca de 20-25  $\mu\text{m}$  e de acabamento foi de 60  $\mu\text{m}$ , contabilizando um total de espessura seca do esquema de 80-85  $\mu\text{m}$ . Os esquemas ficaram 72 horas a secar às condições de temperatura 23 °C e de humidade relativa 50 %, antes de efectuar-se o ensaio de imersão em água.

Os resultados de imersão em água e de aderência de quadrícula após o ensaio de imersão em água estão representados nas Tabelas 13 e 14 respectivamente.

Tabela 13 - Ensaio de Imersão em água (empolamento: quantidade - escala 0 a 5, dimensão - escala S1 a S5; 0 é melhor).

Esquema	Empolamento
Provete 1	2(S1)
Provete 2	0
Provete 3	0
Provete 4	5(S1)

Tabela 14 - Aderência de quadrícula após ensaio de imersão em água (empolamento: quantidade - escala 0 a 5, dimensão - escala S1 a S5; 0 é melhor).

Esquema	Aderência de Quadrícula
Provete 1	3
Provete 2	0
Provete 3	3
Provete 4	3

Ao analisar os resultados representados na Tabela 13, verifica-se que a rugosidade tem influência. Estes resultados são melhores do que os anteriores, melhorando o resultado quando a rugosidade é mais elevada. Neste ensaio a rugosidade ( $R_z$ ) foi de 35  $\mu\text{m}$  e no primeiro ensaio foi de 25  $\mu\text{m}$ . Relativamente à adição dos aditivos para promover aderência, nota-se que o aditivo B não tem resultados satisfatórios devido à existência de empolamento, enquanto o aditivo A melhora o comportamento. Neste ensaio apenas os provetes 2 e 3 têm valores que cumprem a especificação do cliente para o empolamento no ensaio de imersão em água, que tem que ser 0.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 14, existe uma pequena melhoria dos provetes 1, 3 e 4 relativamente ao primeiro resultado. O valor de aderência de quadrícula passou de 4 no primeiro resultado da formulação B para 3 nestes últimos ensaios. Mas, mesmo assim, não cumprem os valores estipulados pelo cliente. Pode-se ainda concluir que os aditivos para promover aderência não fizeram qualquer efeito, e não produziram melhores resultados neste ensaio.

Uma variável que provoca uma melhoria muito assinalável nos resultados apresentados na Tabela 14 é o tempo de secagem do primário antes da aplicação do acabamento. Ao aumentar o tempo de secagem do primário antes da aplicação do acabamento de 45 minutos para 16 horas, observa-se uma melhoria muito assinalável, a aderência de quadrícula passa de 3 para 0. Assim, o provete 2 é o único que tem um valor capaz de cumprir o valor especificado pelo cliente.

Deste ensaio pode concluir-se que quanto maior for o grau de cura do primário, melhor será o resultado final. Na linha do cliente é importante otimizar as condições de cura do primário.

Avaliou-se também a influência do tempo de espera para a realização do ensaio de imersão em água. Passou-se de 72 horas entre a cura do acabamento e o início do ensaio de imersão em água, para 168 horas. Os resultados destes ensaios estão apresentados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15 - Ensaio de Imersão em água (empolamento: quantidade - escala 0 a 5, dimensão - escala S1 a S5; 0 é melhor).

Esquema	Empolamento
Provete 1	0
Provete 2	0
Provete 3	0
Provete 4	5(S1)

Tabela 16 - Aderência de quadrícula após ensaio de imersão em água (empolamento: quantidade - escala 0 a 5, dimensão - escala S1 a S5; 0 é melhor).

Esquema	Aderência de Quadrícula
Provete 1	0
Provete 2	0
Provete 3	0
Provete 4	3

Ao analisar os resultados obtidos nas Tabelas 15 e 16, verifica-se que os provetes 1, 2 e 3 têm resultados ótimos e cumprem as especificações do cliente. Na Tabela 15 nota-se uma melhoria do provete 1 em relação aos ensaios anteriores representados na Tabela 13. Sendo apenas o provete 4 o único que não tem resultados satisfatórios relativamente à especificação do cliente.

Na Tabela 16 verifica-se que houve uma melhoria nos provetes 1 e 3, em que estes agora cumprem os requisitos do cliente, em relação aos resultados expressos na Tabela 14. O provete 4 continua a não apresentar valores satisfatórios e a não cumprir a especificação do cliente.

Através dos resultados apresentados nas Tabelas 13, 14, 15 e 16, verifica-se que a adição de aditivos para promover aderência não traz grandes benefícios. Em relação ao aditivo A melhora um pouco o resultado no ensaio de imersão em água representado na Tabela 13, mas não tem vantagens no ensaio de aderência de quadrícula ilustrado na Tabela 14. No caso do aditivo B, ainda piora os resultados tanto de imersão em água como de aderência de quadrícula ilustrado nas Tabelas 13, 14, 15 e 16.

Pode concluir-se que os ensaios dos provetes devem realizar-se pelo menos após uma semana da aplicação e cura do esquema.

## 5 Conclusões

A presente tese teve como objectivo principal desenvolver e testar um primário epóxi rico em zinco de base aquosa com um desempenho semelhante a um produto que existe no mercado com as mesmas características e para a mesma finalidade.

Prepararam-se duas formulações distintas (A e B), mas com o mesmo objectivo e fizeram-se ensaios comparativos com outros dois primários: o primário epóxi de zinco de base solvente formulado pela CIN e o primário epóxi rico em zinco de base aquosa de concorrência (2 componentes).

Pela avaliação dos resultados e devido a ter uma melhor aplicabilidade, serem obtidos com mais facilidade e a melhores preços as matérias-primas, escolheu-se fazer o ensaio no cliente com o primário da formulação B.

Verificou-se que a rugosidade o tempo de secagem do primário antes de se aplicar o acabamento e o tempo de estabilização do esquema antes de ser introduzido no ensaio de imersão em água, são factores importantes para haver uma melhoria nos resultados do ensaio referido.

No ensaio industrial realizado, em que se utilizou o primário da formulação B, obteve-se um acabamento com secagem e aspecto semelhantes ao esquema de base solvente que é actualmente usado. Verificou-se que a rugosidade com que o cliente trabalha e o tempo de cura do primário permitem obter resultados satisfatórios nos ensaios realizados, nomeadamente imersão em água e aderência de quadrícula após ensaio de imersão em água.

Ainda estão ensaios a decorrer de acordo com a especificação do cliente, mas prevê-se que os resultados sejam satisfatórios, porque o ensaio de imersão em água foi considerado o mais crítico.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objectivos Realizados

Tendo como base que o ensaio de imersão em água é o ensaio mais agressivo na especificação do cliente e considerando os resultados obtidos no ensaio industrial pode antecipar-se que a formulação B deverá cumprir satisfatoriamente todas as especificações do cliente, tendo-se conseguido atingir o objectivo proposto para esta tese: obtenção de um primário epóxi rico em zinco de base aquosa.

### 6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Para trabalho futuro sugere-se melhorar a sedimentação de um dos componentes do primário e fazer um novo ensaio industrial com uma quantidade de primário maior, de modo a obter a aprovação final do cliente. Poder-se-à ainda optimizar a percentagem de teor de zinco do primário de modo a reduzir os custos.

### 6.3 Apreciação final

O trabalho executado ao nível do desenvolvimento de um primário epóxi rico em zinco de base aquosa, é um trabalho bastante promissor uma vez que cria uma alternativa a primários epóxi de zinco de base solvente. É algo muito importante a nível ambiental pois reduz as emissões de COVs, sendo esta uma problemática muito importante no presente.

## Referências

- [1] - Nogueira, José Luís, *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*, Coleção ARCP, Volume 1;
- [2] - Manual de Industria CIN, S.A;
- [3] - Gentil, Vicente, *Corrosão*, 4ª Edição, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003;
- [4] - Gnecco, C., Mariano, R., Fernandes, F., *Tratamento de Superfície e Pintura*, IBS/SBCA, Rio de Janeiro, 2003;
- [5] - Kersting, D. F., *Avaliação de Resinas Epóxi para Fabricação de Materiais Compósitos pelo Processo de Pultrusão*, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 2004;
- [6] - [http://www.corrosionsource.com/\(S\(cylzjm45pkvkle45ywzhvn55\)\)/FreeContent/1/Cathodic+Protection](http://www.corrosionsource.com/(S(cylzjm45pkvkle45ywzhvn55))/FreeContent/1/Cathodic+Protection), consultado em Outubro de 2010;
- [7] - Krzywicki, John, *Performance of Zinc-Rich Paint vs Hot Dip Galvanizing*, Fastener Technology International, 2006;
- [8] - Cook, Michael, *Formulation Novel Aqueous Epoxy Resin Systems for Metal Primer Applications*, Presented at the 6<sup>th</sup> Nurnburg Congress, 2001;
- [9] - [http://portaldamadeira.blogspot.com/2009\\_11\\_01\\_archive.html](http://portaldamadeira.blogspot.com/2009_11_01_archive.html), consultado em Dezembro 2010;
- [10] - <http://www.silaex.com.br/epoxi.htm>, consultado em Dezembro 2010;
- [11] - Norma NP EN ISO 2409:1995 - Tintas e Vernizes - Aderência pelo método de quadricula;
- [12] - Norma NP EN ISO 4624:202 - Tintas e Vernizes - Ensaio de aderência por tracção;
- [13] - Norma NP ISO 11997-2:2008 - Tintas e Vernizes - Determinação da resistência a condições cíclicas de corrosão;
- [14] - Norma ISO 4628/3:2003 - Tintas e Vernizes - Avaliação de degradação de revestimentos, designação da quantidade, dimensão dos defeitos e da intensidade das alterações uniformes de aspecto e avaliação do grau de enferrujamento;
- [15] - Norma ISO 4628/2:2003 - Tintas e Vernizes - Avaliação de degradação de revestimentos, designação da quantidade, dimensão dos defeitos e da intensidade das alterações uniformes de aspecto e avaliação do grau de empolamento;
- [16] - Norma ISO 6270-1:1998 - Tintas e Vernizes - Determinação da resistência à humidade;
- [17] - Norma ISO 9227 - Método 1:2006 - Tintas e Vernizes - Resistência Nevoeiro Salino;

[18] - Norma EN ISO 2812-2:2007 - Tintas e Vernizes - Determinação da resistência ao líquidos, método de imersão em água;

[19] - <http://academicos.cefetmg.br/admin/downloads/2104/aula%20de%20Rugosidades.doc>, consultado em Dezembro 2010;

# Anexo 1 Fotografias dos Provetes dos Ensaio

São ilustrados a seguir as fotografias dos provetes utilizados para os ensaios específicos do cliente.

## 1.1 Aderência de Quadrícula e de Tracção

Aderência de quadrícula e de tracção antes dos ensaios de envelhecimento acelerado (Prohesion/QUV A, câmara de condensação e nevoeiro salino) e imersão em água.



Figura I - Base de Solvente



Figura II - Concorrência

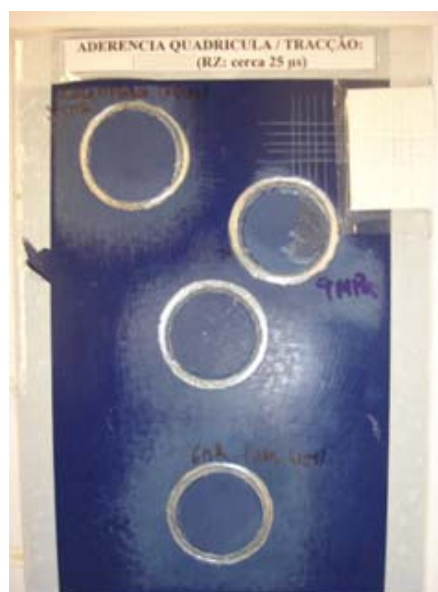


Figura III - Formulação A



Figura IV - Formulação B

## 1.2 Prohesion/QUV-A

Ensaio de Prohesion/QUV-A e de aderência de quadrícula após ensaio de Prohesion/QUV-A.



Figura V - Base de Solvente



Figura VI - Concorrência



Figura VII - Formulação A



Figura VIII - Formulação B

### 1.3 Câmara de Condensação

Ensaio de câmara de condensação e de aderência de Quadrícula após ensaio de câmara de condensação.



Figura IX - Base de Solvente



Figura X - Concorrência



Figura XI - Formulação A



Figura XII - Formulação B

## 1.4 Nevoeiro Salino

Ensaio de nevoeiro salino e de aderência de quadrícula após ensaio de nevoeiro salino.



Figura XIII - Base de Solvente



Figura XIV - Concorrência



Figura XV - Formulação A



Figura XVI - Formulação B

## 1.5 Imersão em Água

Ensaio de imersão em água e de aderência de quadrícula após ensaio de imersão em água.



Figura XVII - Base de Solvente



Figura XVIII - Concorrência



Figura XIX - Formulação A



Figura XX - Formulação B

Ensaio de imersão em água de aderência de quadrícula após ensaio de imersão em água, em provetes preparados e pintados pelo cliente na sua linha industrial.

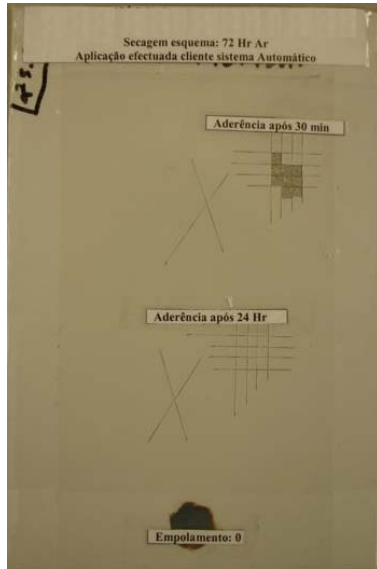


Figura XXI - Base Solvente

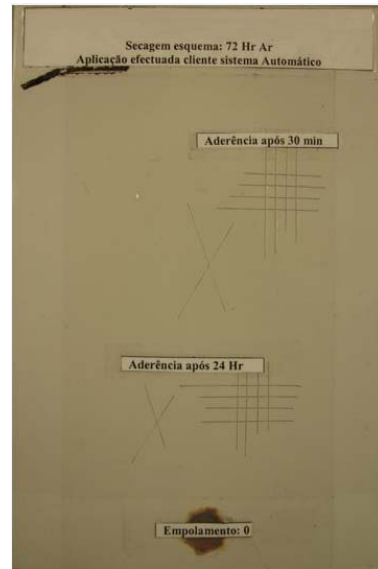


Figura XXII - Formulação B

Ensaio de imersão em água e de aderência de quadrícula após ensaio de imersão em água para avaliar a importância de algumas variáveis nomeadamente a rugosidade, a cura do primário, o tempo de espera antes da realização dos ensaios e a adição de promotores de aderência.

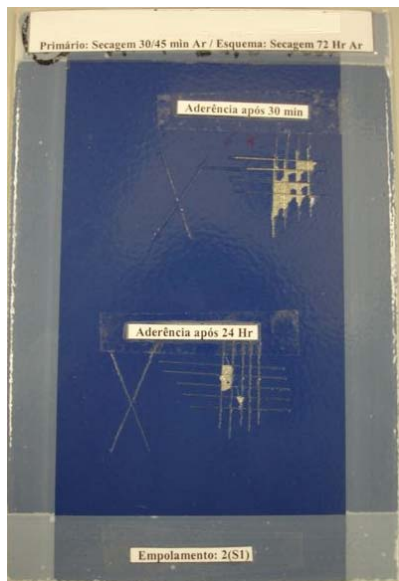


Figura XXIII - Provet 1

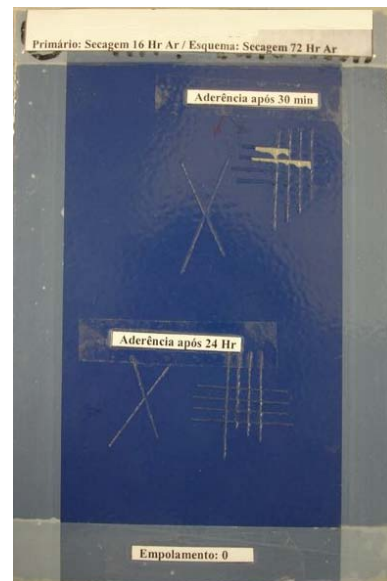


Figura XXIV - Provet 2



Figura XXV - Provete 3



Figura XXVI - Provete 4

Ensaio de imersão em água e de aderência de quadrícula após ensaio de imersão em água em que avaliou-se a influência do tempo de espera para a realização do ensaio de imersão em água. Passou-se de 72 horas entre a aplicação e cura do acabamento e o início do ensaio de imersão em água, para 168 horas.



Figura XXVII - Provete 1

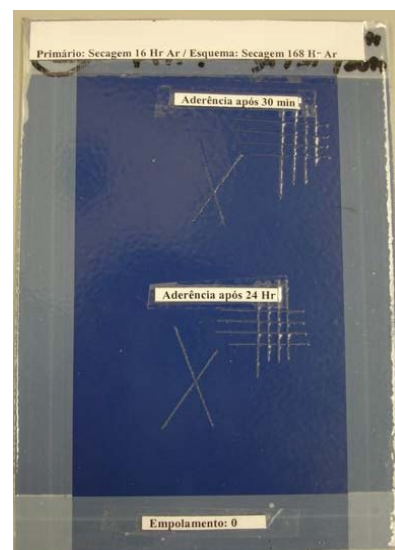


Figura XXVIII - Provete 2



Figura XXIX - Provete 3



Figura XXX - Provete 4