

António Alexandre da Cunha Bastos

**COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO DE TINTAS DE BASE
AQUOSA APLICADAS EM SUBSTRATOS FERROSOS
Estudo por Espectroscopia de Impedância Electroquímica**



Departamento de Química
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Abril / 1999

António Alexandre da Cunha Bastos

**COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO DE TINTAS DE BASE
AQUOSA APLICADAS EM SUBSTRATOS FERROSOS
Estudo por Espectroscopia de Impedância Electroquímica**



*Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Mestre em Química*

**Departamento de Química
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Abril / 1999**

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me ter aceite como aluno de Mestrado.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia a concessão de uma Bolsa de Técnico de Investigação.

À Doutora Ana Cristina Freire, minha orientadora, a proposta do tema de dissertação, e o apoio e incentivo prestados ao longo da sua elaboração.

Ao Prof. Doutor Baltazar de Castro, o ter-me aceite no seu grupo de investigação, bem como o incentivo sempre demonstrado.

Ao Prof. Doutor Mário Ferreira, o ter possibilitado a estadia no Laboratório de Electroquímica do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico, Lisboa, onde iniciei os passos teóricos da espectroscopia de impedância electroquímica e a sua aplicação aos casos de tintas e corrosão.

Ao Eng. Norberto Lima, da Fábrica de Tintas 2000 Lda, o ter possibilitado a utilização sem restrições do laboratório para o desenvolvimento e fabrico das tintas estudadas.

Ao António Castela, do IST, com quem iniciei os passos experimentais da espectroscopia de impedância electroquímica e a sua aplicação aos casos de tintas e corrosão.

Aos colegas do Laboratório da Fábrica de Tintas 2000 Lda, em particular ao Zé Manuel, ao Adriano e à Isabel, pelo convívio e camaradagem.

Aos colegas "de bancada", em particular à Alice, à Ana e ao Miguel, pelas pertinentes observações e pelo apoio no laboratório e na informática.

Aos amigos.

E por último, mas sempre primeiro, à família, aos pais, irmãos e avós.

RESUMO

Este trabalho teve como objectivo o estudo do comportamento anticorrosivo de tintas de base aquosa aplicadas em substratos ferrosos por espectroscopia de impedância electroquímica e por corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino.

Avaliou-se o desempenho anticorrosivo de resinas de composição diferente (uma dispersão acrílica, uma dispersão de estireno-acrilato, uma emulsão alquídica e uma emulsão de éster de epóxido) tendo as emulsões apresentado melhor desempenho face às dispersões; em alguns casos, as tintas fabricadas com essas resinas revelaram pior protecção anticorrosiva relativamente aos das próprias resinas. Este último comportamento foi explicado devido à presença de aditivos que permanecem na tinta após a secagem e que provocam uma maior sensibilidade à água por parte da película.

Fez-se também o estudo de factores que influenciam as características anticorrosivas de uma tinta baseada numa dispersão acrílica: concentração volúmica de pigmentos, pigmentos inertes (óxido de ferro, talco e barite) e pigmentos anticorrosivos (um fosfato de zinco, um fosfossilicato de cálcio, estrôncio e zinco e uma sílica permutadora de catiões). Verificou-se que o aumento da concentração volúmica de pigmentos, facilita a permeabilidade da água, com a consequente diminuição da resistência da tinta, mas que há um intervalo de CVP onde as características anticorrosivas são mais elevadas. A avaliação dos pigmentos inertes mostrou que há vantagem no uso de pigmentos lamelares e o estudo com pigmentos anticorrosivos permitiu estabelecer uma ordem para a eficácia desses pigmentos no desempenho anticorrosivo da tinta estudada: fosfato de zinco > fosfossilicato de cálcio, estrôncio e zinco > sílica permutadora de catiões cálcio.

Comparados com alguns primários de base solvente, os primários aquosos preparados, apresentaram um desempenho inferior, mas a protecção que conferem foi melhorada quando foram integrados num sistema de pintura constituído por uma camada de primário e uma camada de tinta de acabamento.

Os ensaios em que se submeteram as tintas a ciclos de imersão e secagem mostraram que estas recuperaram as suas características protectoras, o que sugere que os primários aquosos estudados poderão ter desempenhos mais elevados em ambientes de menor humidade ou quando, após os períodos de imersão, se sigam períodos de secagem.

ABSTRACT

The objective of the present work was the study of the anticorrosive performance of water-based coatings applied to ferrous substrates by electrochemical impedance spectroscopy and salt spray testing.

The anticorrosive performance for several resins (an acrylic dispersion, an styrene-acrylic dispersion, an alkyd emulsion and an epoxy-ester emulsion) was evaluated and the results have shown a better performance for the emulsions; some coating formulations prepared with such resins presented worse protection than the resins themselves. This behavior has been attributed to additives that remain in the paint film after the drying process and that increase the permeability of water.

Important factors to the anticorrosive properties of paint coatings were also studied in a formulation based in an acrylic dispersion: pigment volume concentration (PVC), inert pigments (red iron oxide, talc and barite) and non-toxic anticorrosive pigments (zinc phosphate, calcium, strontium, zinc phosphosilicate and an amorphous cation exchange silica). It was observed that an increase in the PVC makes easier the permeation of water across the paint film, but the corrosion resistance was better for intermediate values (PVC from 20 to 30-35 %). The results have shown a better protection for coatings containing lamellar pigments and a rating order for the anticorrosive performance of the active pigments could be established: zinc phosphate > calcium, strontium, zinc phosphosilicate > amorphous cation exchange silica.

Some solvent-based primers have shown better performance than their water-based counterparts, but these can offer good protection if combined with a topcoat.

There were some experimental evidences for a recovery of the protective properties of water-based coating films after drying periods, which suggested a better performance in situations of no immersion or immersion followed by drying periods.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	5
ABSTRACT	7
ÍNDICE	9
ÍNDICE DE FIGURAS	15
ÍNDICE DE TABELAS	19
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	21
PREFÁCIO	23

PARTE TEÓRICA

1	TINTAS PARA PROTECÇÃO ANTICORROSIVA	29
1.1	MECANISMOS DE PROTECÇÃO ANTICORROSIVA DE UMA TINTA	29
1.1.1	PROPRIEDADES BARREIRA	30
a	Influência do tipo de polímero	31
i	polaridade	32
ii	estrutura da cadeia	32
iii	temperatura de transição vítrea	33
iv	grau de plastificação	33
b	Influência do tipo de pigmentação	33
1.1.2	ACÇÃO DE PIGMENTOS ANTICORROSIVOS	35
a	Pigmentos tradicionais	36
i	pó de zinco	36
ii	zarcão	36
iii	cromatos	37

b	Pigmentos alternativos não tóxicos	38
i	fosfato de zinco e modificações	38
ii	boratos	38
iii	silicatos complexos	39
iv	sílicas permutadoras	39
v	inibidores orgânicos	39
1.1.3	ADERÊNCIA	39
i	modelo da adsorção	40
ii	modelo da atracção electrostática	40
iii	modelo da difusão	40
iv	modelo da ligação química	40
v	modelo da ligação mecânica	40
1.1.4	RESISTÊNCIA MECÂNICA E QUÍMICA	40
1.1.5	MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE UMA TINTA	41
a	Empolamento	41
i	empolamento provocado pela absorção de água	41
ii	empolamento devido a inclusão ou formação de gases	42
iii	empolamento electroendoosmótico	42
iv	empolamento osmótico	42
v	empolamento devido à separação de fases durante a formação do filme	42
b	Delaminação anódica	42
c	Corrosão filiforme	43
d	Delaminação catódica	43
1.2	NOVAS TECNOLOGIAS NO FABRICO DE TINTAS	43
1.2.1	MODIFICAÇÕES DA TECNOLOGIA EXISTENTE	44
a	Tintas com alto teor de sólidos	44
b	Sistemas de captação de solventes	45
1.2.2	TINTAS EM PÓ	45
1.2.3	TINTAS QUE CURAM POR INTERMÉDIO DE RADIAÇÃO	46
1.2.4	TINTAS DE BASE AQUOSA	46

1.2.5	COMPOSIÇÃO DE UMA TINTA	47
a	Ligantes	48
i	emulsões aquosas	49
ii	resinas solúveis em água	49
iii	dispersões aquosas	49
	• polimerização em emulsão	49
	• formação de filme das resinas aquosas	51
b	Pigmentos	52
c	Solventes	52
d	Aditivos	53
i	dispersantes	53
ii	antiespumas	54
iii	espessantes	54
iv	secantes	54
v	biocidas	54
vi	inibidores de corrosão	54
2	MONITORIZAÇÃO DA CORROSÃO EM METAIS PINTADOS	55
2.1	ENSAIOS DE CORROSÃO	55
2.1.1	AMBIENTE DE ENSAIO	55
2.1.2	MÉTODOS DE MEDIDA DA CORROSÃO	56
2.2	MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS NO ESTUDO DE METAIS PINTADOS	56
2.2.1	CURVAS DE POTENCIAL-TEMPO	57
2.2.2	CURVAS DE POTENCIAL-CORRENTE	58
2.2.3	MEDIÇÕES DA RESISTÊNCIA DA TINTA POR CORRENTE CONTÍNUA	58
2.2.4	MEDIÇÕES DA CAPACIDADE DA TINTA POR CORRENTE ALTERNADA	58
2.2.5	MEDIÇÕES DO RUÍDO ELECTROQUÍMICO	59
2.2.6	MEDIÇÕES DA IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA	59
2.3	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA	59
2.3.1	DEFINIÇÃO DE IMPEDÂNCIA	59
2.3.2	IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA	61
a	Resistência	62

b	Condensador	62
c	Bobina	62
d	Circuito RC	63
e	Circuito (RC)	63
f	Circuito R(RC)	63
2.3.3	APLICAÇÕES DA IMPEDÂNCIA EM ELECTROQUÍMICA	64
2.3.4	APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA AO ESTUDO DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS APLICADOS EM SUBSTRATOS METÁLICOS	65
a	resistência da solução	65
b	resistência da tinta	66
c	capacidade da tinta	66
d	capacidade da dupla camada	67
e	resistência à transferência de carga	67
f	impedância de Warburg	68

PARTE EXPERIMENTAL

3	EXECUÇÃO EXPERIMENTAL	71
3.1	FORMULAÇÃO, FABRICO E APLICAÇÃO DAS TINTAS	71
3.1.1	FORMULAÇÕES	71
a	Para o estudo da influência da resina	71
b	Tintas fabricadas com as resinas em estudo	72
c	Para o estudo da influência da CVP	72
d	Para o estudo da influência de pigmentos inertes	72
e	Para o estudo da influência de pigmentos anticorrosivos	72
f	Para o estudo da influência de aditivos	73
g	Tintas de base solvente e sistemas de pintura	73
i	tintas de base solvente	73
ii	sistemas de pintura aquosos	73
3.1.2	FABRICO DAS TINTAS	74
3.1.3	APLICAÇÃO DAS TINTAS	74
3.2	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA	74
3.2.1	MATERIAL E REAGENTES UTILIZADOS	74

a	Células electroquímicas	74
i	eléctrodo de trabalho	74
•	substrato metálico	74
•	tintas	75
ii	eléctrodo de referência	75
iii	eléctrodo auxiliar	75
iv	disposição dos eléctrodos	75
b	solução de electrólito	76
3.2.2	INSTRUMENTAÇÃO	76
3.2.3	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TÍPICAS USADAS	76
a	Medições da impedância nos primeiros minutos de imersão	76
b	Medições da impedância após 3 dias de imersão	76
c	Medições da impedância após uma semana de imersão	77
d	Medições da impedância em outros tempos de imersão	77
3.2.4	TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	77
3.3	CORROSÃO ACELERADA EM CABINA DE NEVOEIRO SALINO	77
3.3.1	MATERIAL E INSTRUMENTAÇÃO	77
3.3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	78
3.3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	78
3.3.4	OBSERVAÇÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	78
4	ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA	81
4.1	RESINAS DE BASE AQUOSA PARA TINTAS ANTICORROSIVAS	82
4.2	TINTAS FABRICADAS COM AS RESINAS EM ESTUDO	84
4.3	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO VOLÚMICA DE PIGMENTOS	87
4.4	INFLUÊNCIA DOS PIGMENTOS INERTES	90
4.5	INFLUÊNCIA DO TIPO E QUANTIDADE DE PIGMENTO ANTICORROSIVO	92
4.6	INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ADITIVOS	98
4.7	TINTAS SUJEITAS A CICLOS DE IMERSÃO E SECAGEM	100
4.8	COMPARAÇÃO COM PRIMÁRIOS DE BASE SOLVENTE E PRIMÁRIOS AQUOSOS INTEGRADOS NUM SISTEMA DE PINTURA	102

4.9 CONCLUSÕES	105
5 CORROSÃO ACELERADA EM CABINA DE NEVOEIRO SALINO	107
5.1 RESINAS DE BASE AQUOSA PARA TINTAS ANTICORROSIVAS	107
5.2 TINTAS FABRICADAS COM AS RESINAS EM ESTUDO	108
5.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO VOLÚMICA DE PIGMENTOS	108
5.4 INFLUÊNCIA DOS PIGMENTOS INERTES	109
5.5 INFLUÊNCIA DO TIPO E QUANTIDADE DE PIGMENTO ANTICORROSIVO	110
5.6 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ADITIVOS	110
5.7 COMPARAÇÃO COM PRIMÁRIOS DE BASE SOLVENTE E PRIMÁRIOS AQUOSOS INTEGRADOS NUM SISTEMAS DE PINTURA	111
5.8 CONCLUSÕES	112
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	115
7 BIBLIOGRAFIA	117
 APÊNDICES	
APÊNDICE 1 – Procedimentos de ensaio usados no controlo de qualidade das tintas	129
APÊNDICE 2 – Formulações usadas no trabalho	133
APÊNDICE 3 – Características dos constituintes testados	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Efeito barreira dos pigmentos lamelares.	33
Figura 1.2	Relação entre a permeabilidade de uma tinta e a sua concentração volúmica de pigmentos.	34
Figura 1.3	Estruturas presentes na polimerização em emulsão, segundo Smith-Ewart-Harkins.	50
Figura 1.4	Etapas do processo de coalescência de uma dispersão aquosa.	51
Figura 2.1	Representação da impedância num plano complexo.	61
Figura 2.2	Diagramas de Bode e Nyquist para resistências de 1000 Ω , 500 Ω e 100 Ω .	62
Figura 2.3	Diagramas de Bode e Nyquist para condensadores com capacidades de 1 pF, 1nF e 1 μ F. O diagrama de Nyquist só mostra a representação para a capacidade de 1 μ F.	62
Figura 2.4	Diagramas de Bode e Nyquist para bobinas com coeficientes de auto-indução de 1000H, 1H e 0,001H. O diagrama de Nyquist só mostra a representação para o último caso.	62
Figura 2.5	Diagramas de Bode e Nyquist para o circuito RC com R = 1000 Ω e C = 1 μ F.	63
Figura 2.6	Diagramas de Bode e Nyquist para o circuito (RC) com R = 1000 Ω e C = 1 μ F.	63
Figura 2.7	Diagramas de Bode e Nyquist para o circuito R(RC) com R ₀ = R ₁ = 1000 Ω e C = 1 μ F.	63
Figura 2.8	Diagrama de Nyquist para um processo com controlo misto.	65

Figura 2.9	(A) Circuito equivalente típico para o caso de uma tinta intacta e com boas propriedades protectoras; (B) Diagrama de Bode correspondente ao circuito A com $R_s = 10$, $R_t = 10^8$ ohm, $C_t = 10^{-10}$ F; (C) Diagrama de Nyquist para o mesmo circuito com os mesmos valores; (D) Circuito equivalente mais usado na interpretação de tintas com alguma degradação e onde esteja a ocorrer corrosão na superfície metálica; (E) Diagrama de Bode correspondente ao circuito D com $R_s = 10$, $R_t = 10^8$ ohm, $C_t = 10^{-10}$ F, $R_{tc} = 10^8$ ohm, $C_{cd} = 10^{-6}$ F; (F) Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito B com os mesmos valores que E.	66
Figura 2.10	Diagrama de Bode com parâmetros usados para prever a degradação e corrosão de revestimentos orgânicos aplicados sobre substratos metálicos.	68
Figura 4.1	Sequência da apresentação dos resultados.	81
Figura 4.2	Espectros de impedância para os primeiros 20 minutos de imersão das resinas testadas. Em cada gráfico as curvas correspondem a (respectivamente da superior para a inferior): 1, 5, 10, 15 e 20 minutos de imersão.	82
Figura 4.3	Diagramas de Bode e Nyquist para as resinas estudadas após um período de imersão de 3 dias.	84
Figura 4.4	Espectros de impedância para os primeiros 20 minutos de imersão das tintas testadas. Em cada gráfico as curvas correspondem a (respectivamente da superior para a inferior): 1, 5, 10, 15 e 20 minutos de imersão.	85
Figura 4.5	Diagramas de Bode e Nyquist para as tintas fabricadas com as resinas estudadas após um período de imersão de 3 dias.	86
Figura 4.6	Espectros de impedância para os primeiros 20 minutos de imersão das tintas com diferentes valores de CVP: 10 %, 20 %, 25 %, 30 % e 50 %.	88
Figura 4.7	Diagramas de Bode e Nyquist para a formulação acrílica modificada, com diferentes valores de concentração volúmica de pigmentos: 0 %, 10 %, 20 %, 25 %, 30 %, 50 %, após um período de imersão de 3 dias.	89
Figura 4.8	Espectros de impedância para os primeiros 20 minutos de imersão das tintas constituídas por diferentes quantidades de pigmentos inertes.	90
Figura 4.9	Diagramas de Bode e Nyquist para a formulação acrílica com diferentes composições de pigmentos inertes: 100 % óxido de ferro, 100 % talco, 100 % barite e 1/3 em volume da cada um dos pigmentos anteriores (of:ta:ba), após um período de imersão de 3 dias.	91

- Figura 4.10 Valores da espectroscopia de impedância para a formulação acrílica com diferentes pigmentos anticorrosivos, após 3 dias de imersão: A. e B., diagramas de Bode e Nyquist para a sílica permutadora de catiões a 3 %, 5 % e 7 %; C. e D., diagramas de Bode e Nyquist para o fosfossilicato de cálcio, estrôncio e zinco a 2 %, 4 %, 6 % e 10 %; E. e F., diagramas de Bode e Nyquist para o fosfato de zinco modificado a 6 %, 9 % e 12 % (todas as percentagens referem-se a massa relativamente ao total de formulação). 94
- Figura 4.11 Diagramas de Bode e Nyquist para o substrato metálico sem protecção, revestido por tintas sem pigmento anticorrosivo (CVP25) e por tintas com pigmento anticorrosivo nas concentrações que apresentaram os piores resultados: 5 % sílica permutadora (SP5), 2 % de fosfossilicato (FS2) e 12 % de fosfato de zinco (FZ12). As medições foram efectuadas aos três dias de imersão. 95
- Figura 4.12 Valores da capacidade atribuída ao processo de corrosão, C , e da impedância medida a 0,1 Hz, Z_{max} , para as tintas usadas no estudo da influência dos vários constituintes. 97
- Figura 4.13 Espectros de impedância para os primeiros 20 minutos de imersão da tinta FS6 com várias quantidades de dispersante e espessante (quantidades em massa para total da mistura). 99
- Figura 4.14 Variação da capacidade da tinta FZ6 com o tempo, nos primeiros minutos de imersão, de cada um dos períodos de exposição do ciclo estudado. 100
- Figura 4.15 Variação da resistência da tinta FZ6 com o tempo, nos primeiros minutos de imersão, de cada um dos períodos de exposição do ciclo estudado. O gráfico b) é uma expansão de a) para menores valores da resistência. 101
- Figura 4.16 Diagramas de Bode e Nyquist para um primário de base solvente com pigmento anticorrosivo, após 7 dias e 1 mês de exposição (espessura = 50 μm). 103
- Figura 4.17 Diagramas de Bode e Nyquist para um primário de base solvente sem pigmento anticorrosivo após 3 dias, 1 mês e 2 meses de exposição (espessura = 100 μm). 103
- Figura 4.18 Diagramas de Bode e Nyquist para sistemas (primário + acabamento) de base aquosa após 3 dias e 1 mês de imersão (todas as camadas com 50 μm excepto no painel só com acabamento onde a espessura é de 100 μm). 104

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Valores da permeabilidade do vapor de água (a 23-25 °C) e do oxigénio (a 20 °C) para tintas baseadas em diferentes resinas (espessura de filme de 100 µm).	31
Tabela 1.2	Consumo dos principais pigmentos activos usados em tintas anticorrosivas em 1984.	35
Tabela 2.1	Algumas técnicas usadas na medida e estudo da corrosão.	57
Tabela 3.1	Pigmentos anticorrosivos testados e as respectivas quantidades.	73
Tabela 3.2	Características dos painéis de ensaio Q-Panel S-46.	75
Tabela 5.1	Resultados do empolamento da película e do grau de oxidação de painéis de aço laminado a frio, revestidos por tintas fabricadas com as resinas estudadas, após 7 dias de corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino.	108
Tabela 5.2	Resultados do empolamento da película e do grau de oxidação de painéis de aço laminado a frio, revestidos por tintas com vários valores de CVP, após 7 dias de corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino.	109
Tabela 5.3	Resultados do empolamento da película e do grau de oxidação de painéis de aço laminado a frio, revestidos por tintas com diferentes combinações de pigmentos inertes, após 7 dias de corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino.	109
Tabela 5.4	Resultados do empolamento da película e do grau de oxidação de painéis de aço laminado a frio, revestidos por tintas com diferentes pigmentos anticorrosivos a diversas concentrações, após 7 dias de corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino.	110

- Tabela 5.5 Resultados do empolamento da película e do grau de oxidação de painéis de aço laminado a frio, revestidos pela tinta FS6 contendo variadas quantidades de aditivos dispersante e espessante, após 7 dias de corrosão acelerada em nevoeiro salino.
- Tabela 5.6 Resultados do empolamento da película e do grau de oxidação de painéis de aço laminado a frio, revestidos por primários de base solvente e por um sistema aquoso de primário + acabamento, após 7 dias de corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino (21 dias para o sistema).
- Tabela A2.1 Formulação da tinta acrílica.
- Tabela A2.2 Formulação da tinta estireno-acrílica.
- Tabela A2.3 Formulação da tinta alquídica.
- Tabela A2.4 Formulação da tinta de éster de epóxido.
- Tabela A2.5 Formulação da tinta de acabamento (ACAB).
- Tabela A2.6 Primários de base solvente da Fábrica de Tintas 2000 Lda.
- Tabela A3.1 Resinas estudadas.
- Tabela A3.2 Características das resinas estudadas.
- Tabela A3.3 Pigmentos anticorrosivos estudados.
- Tabela A3.4 Características dos pigmentos anticorrosivos estudados.
- Tabela A3.5 Pigmentos inertes estudados.
- Tabela A3.6 Características dos pigmentos inertes estudados.
- Tabela A3.7 Aditivos estudados.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	área de exposição
C	capacidade de um condensador
C_t	capacidade da tinta
C_{dc}	capacidade da dupla camada
COV	compostos orgânicos voláteis
CVP	concentração volúmica de pigmentos
d	espessura da película de tinta
f	frequência
ϕ	ângulo de fase
I, i	intensidade de corrente eléctrica
I_0	amplitude máxima da intensidade de corrente
L	coeficiente de auto-indução de uma bobina
R	resistência
R_s	resistência da solução
R_t	resistência da tinta
R_{tc}	resistência à transferência de carga
t	tempo
V	potencial
V_0	amplitude máxima do potencial
W, Z_w	impedância de Warburg
ω	frequência angular ($\omega = 2\pi f$)
Y	admitância
Z	impedância
Z' , Z_{real}	parte real da impedância
Z'' , Z_{imag}	parte imaginária da impedância
$ Z $	módulo da impedância
Z_{MAX}	impedância máxima

PREFÁCIO

A corrosão foi considerada, durante muito tempo, um problema inevitável cuja única solução passava pela substituição dos materiais danificados. Embora alguns princípios gerais de corrosão e de protecção anticorrosiva sejam conhecidos desde os séculos XVIII e XIX, o estabelecimento dos mecanismos seguidos pelos processos corrosivos só foi possível durante este século, através de estudos termodinâmicos e cinéticos; o conhecimento adquirido permitiu desenvolver metodologias anticorrosivas eficazes.

Estima-se que, de um modo geral, os gastos relacionados com a corrosão se situem entre 1 a 4,5 % do PNB, aumentando de acordo com o grau de industrialização de cada país, sendo cerca de 50 % devidos à corrosão atmosférica. Parte considerável destas perdas pode ser economizada através da aplicação de técnicas anticorrosivas convenientes, sendo as mais comuns, o emprego de revestimentos (metálicos, orgânicos e inorgânicos), a protecção catódica, com o uso de ânodos sacrificiais ou a imposição de correntes catódicas, e a utilização de inibidores (solúveis ou voláteis). A escolha da técnica a usar depende de cada caso e é, geralmente, um compromisso entre custo e eficácia.

A utilização de tintas (revestimentos orgânicos) é a técnica mais usada por ser de baixo custo, aplicação simples e utilizável em quase todas as situações; mesmo quando se usam outras técnicas é comum combiná-las com a aplicação de um revestimento. A maioria das tintas usadas actualmente é fabricada com resinas sintéticas que são responsáveis por parte significativa da protecção, ao promoverem a aderência aos substratos metálicos, impermeabilidade e resistência mecânica e química; no entanto, a acção anticorrosiva é significativamente melhorada quando se usam pigmentos anticorrosivos, sendo os mais importantes, o zinco em pó, o zarcão e diversos cromatos.

A libertação para a atmosfera dos solventes orgânicos que as tintas contêm, traduz-se num impacte ambiental bastante negativo, o que motivou o aparecimento de legislação que limita essas emissões. Adicionalmente, tem sido exigida a substituição dos pigmentos contendo chumbo e crómio, devido à sua toxicidade. A indústria das tintas tem procurado

reduzir a emissão dos compostos orgânicos voláteis, quer modificando a tecnologia existente quer desenvolvendo alternativas: tintas em pó, tintas que curam por intermédio de radiação e tintas de base aquosa. Estas últimas assumem-se, para muitas áreas de aplicação, como os principais substitutos das tintas tradicionais: a par do baixo conteúdo em compostos orgânicos voláteis, apresentam também, reduzido odor, inflamabilidade e fácil limpeza do material usando apenas água. No que respeita aos pigmentos anticorrosivos, têm sido testados pigmentos não tóxicos numa tentativa de substituir os pigmentos tradicionais. Os resultados mais promissores têm aparecido com modificações do fosfato de zinco, silicatos complexos, sílicas permutadoras de iões, boratos e inibidores orgânicos.

O objectivo do trabalho descrito nesta dissertação centrou-se na avaliação das propriedades anticorrosivas de tintas fabricadas com resinas aquosas e pigmentos anticorrosivos não tóxicos, por espectroscopia de impedância electroquímica e corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino. Estudou-se a influência de vários constituintes: tipo de resina, tipo de pigmentos inertes, tipo e quantidade de pigmentos anticorrosivos e presença de alguns aditivos; comparou-se o desempenho anticorrosivo dos primários aquosos com primários de base solvente e quando integrados em sistemas de pintura (primário + acabamento).

O texto, para além do material preliminar, está dividido em duas partes. A primeira é essencialmente de índole teórica e divide-se em dois capítulos. No primeiro, apresentam-se alguns aspectos relativos ao estado actual da protecção anticorrosiva através do uso de tintas e a procura de novas tecnologias ambientalmente menos agressivas, com destaque para os sistemas de base aquosa. O segundo capítulo aborda os métodos mais usados na monitorização da corrosão em metais pintados, destacando-se a espectroscopia de impedância electroquímica, para a qual se faz uma descrição sumária dos fundamentos teóricos, uma vez que este tema tem sido objecto de vários artigos de revisão.

Na segunda parte, apresenta-se a descrição, discussão e conclusões do estudo experimental realizado. O capítulo 3 destina-se à descrição das condições experimentais em que o trabalho foi realizado e dos reagentes, material e instrumentação utilizados na sua execução. No capítulo 4 apresentam-se os resultados referentes às medições de espectroscopia de impedância electroquímica e no capítulo 5 os resultados da corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino; a discussão dos resultados obtidos e a comparação entre os dois métodos é feita nestes dois capítulos. No capítulo 6 fazem-se breves considerações sobre o trabalho, conclusões alcançadas e perspectivas de trabalho futuro. No capítulo 7 apresentam-se as referências bibliográficas referidas ao longo do texto e termina-se com 3 apêndices: o

primeiro especifica os parâmetros avaliados e os procedimentos usados no controlo de qualidade das tintas fabricadas; o segundo apresenta as formulações usadas durante o trabalho; o terceiro caracteriza os constituintes estudados.

**PARTE
TEÓRICA**

TINTAS PARA PROTECÇÃO ANTICORROSIVA

As tintas usadas na protecção anticorrosiva são sistemas de elevado desempenho, que protegem de forma eficaz a maioria das estruturas metálicas, independentemente do tipo de metal ou do ambiente de exposição. Recentemente tem-se procurado novos sistemas de pintura que garantam o mesmo desempenho que os existentes mas, ao contrário destes, sejam menos agressivos em termos ambientais. Neste capítulo referem-se os mecanismos pelos quais uma tinta protege um substrato metálico da corrosão e apresentam-se as várias alternativas à tecnologia de tintas de base solvente, com destaque para as tintas aquosas.

1.1 MECANISMOS DE PROTECÇÃO ANTICORROSIVA DE UMA TINTA

Os mecanismos envolvidos na protecção de metais através de tintas são, ainda hoje, objecto de controvérsia o que se deve não só à complexidade dos processos corrosivos, mas também aos diferentes tipos de tintas existentes e aos inúmeros esquemas de pintura utilizados. Um sistema de pintura para protecção de superfícies metálicas inclui todos ou alguns dos seguintes passos: preparação da superfície, pré-tratamento da superfície, uma ou mais camadas de primário, sub-capa e uma ou mais camadas de tinta de acabamento. A preparação da superfície remove óxidos, contaminantes (e restos de tinta velha no caso da superfície já ter sido pintada anteriormente) e ajuda a aderência das camadas seguintes; o pré-tratamento promove a aderência entre os filmes de tinta e o substrato; o primário adere bem ao substrato e pode oferecer protecção activa contra a corrosão no caso de conter pigmentos anticorrosivos; a sub-capa é usada quando é necessário aumentar a espessura da camada de tinta para encobrir rugosidades e defeitos da superfície; o acabamento dá a aparência final do produto com cor, brilho, resistência à intempérie e resistência a ataque de produtos químicos.

O processo electroquímico de corrosão dos materiais ferrosos consiste basicamente em duas reacções separadas, uma de oxidação,



que corresponde à dissolução do metal com catiões Fe^{2+} a passar para a solução, e uma reacção de redução que, dependendo do pH do meio, pode ser:



ou



O processo é mantido por intermédio de um fluxo de electrões, que se estabelece através do metal, entre as zonas em que ocorre a oxidação e a redução, e considera-se que este processo se mantém para o caso da corrosão que ocorre por debaixo de uma película de tinta. A corrosão pode ser evitada impedindo o fluxo de corrente eléctrica, o que pode ser feito inibindo ou o processo anódico, ou o catódico, ou ambas, ou, ainda, colocando uma resistência electrolítica que impeça o movimento de iões, reduzindo a corrente de corrosão a um valor residual.

Uma tinta é aplicada com o objectivo de actuar como uma barreira entre o substrato metálico e o meio exterior e pode ser vista como uma combinação de uma barreira física, um inibidor químico e uma resistência eléctrica.¹⁻⁵ Em termos electroquímicos, uma tinta impõe: (1) uma resistência de polarização devido à sua alta resistência eléctrica, (2) uma polarização catódica devida à reduzida presença de oxigénio entre a película e o metal e (3) uma polarização por concentração da reacção de oxidação, devida à restrição da migração através da tinta dos catiões metálicos que se formam por dissolução do metal. Genericamente, os principais factores para a acção anticorrosiva de uma tinta são as suas propriedades barreira, a presença de pigmentos anticorrosivos e a aderência da tinta ao substrato.

1.1.1 PROPRIEDADES BARREIRA

Os reagentes necessários para a corrosão atmosférica, além do próprio metal, são a água e o oxigénio. Os iões, como o cloreto, podem ainda afectar a velocidade da corrosão ao formarem produtos de corrosão solúveis e reduzirem a resistência do electrólito entre os locais anódicos e catódicos.

Uma forma de reduzir a corrosão é limitar a presença de um dos reagentes: a difusão desse reagente através da tinta até à superfície metálica passa a ser o processo mais lento, ou

seja, o passo limitante do mecanismo. O conceito de uma tinta como sendo uma membrana impermeável foi posto em causa com os resultados experimentais obtidos para a permeabilidade da água e do oxigénio através de polímeros (tabela 1.1.). A permeabilidade da água líquida e de vapor de água é mais rápida que a necessária para a corrosão do metal sem protecção, o que indica que o passo limitante não pode ser a absorção de água por parte da tinta. A permeabilidade do oxigénio é, na maioria das tintas, suficiente grande para que também não seja o passo limitante.

TABELA 1.1. – Valores da permeabilidade do vapor de água (a 23-25 °C) e do oxigénio (a 20 °C) para tintas baseadas em diferentes resinas (espessura de filme de 100 µm) [6]

Resina usada na tinta	Permeabilidade do vapor de água (mg cm ⁻² d ⁻¹)	Permeabilidade do oxigénio (mg cm ⁻² d ⁻¹)
Alquídica	2,3	0,0103
Borracha clorada	1,0	0,0022
Poliuretano	1,4	—
Poliéster	1,3	—
Epóxico-coal tar	1,1	—
Epóxico-poliamida	—	0,0073
Fenólica	1,1	—
Nitrocelulose	4,8	0,106
Água necessária para a corrosão de uma superfície de aço não pintada	0,003-0,06	—
Oxigénio necessário para a corrosão de uma superfície de aço não pintada	—	0,008-0,150

Apesar de não impedirem completamente a chegada, junto da superfície metálica, dos reagentes necessários à corrosão, há muitas tintas que não contêm pigmentos anticorrosivos e apresentam boa acção protectora. Esta parece dever-se à resistência da tinta à passagem de iões, quer sejam iões agressivos provenientes do ambiente, quer os iões que resultam do processo corrosivo. A permanência destes iões no local onde são formados traduz-se numa polarização por concentração e consequentemente, na inibição da reacção de oxidação.⁵

N.L.Thomas⁶ analisou os factores que influenciam as propriedades barreira de uma tinta e apontou como os mais importantes, o tipo de polímero e o tipo de pigmentação, que se apresentam de seguida.

a Influência do tipo de polímero

O transporte de um gás ou de um vapor através de um filme polimérico depende da sua solubilidade na matriz de polímero e na facilidade de se difundir através dela. No caso de

polímeros vítreos, o transporte é descrito como “ideal” se a difusão seguir as leis de Fick e se obedecer à Lei de Henry, o que se verifica quando a espécie que se difunde é pequena comparativamente com as unidades monoméricas do polímero e quando as interações termodinâmicas entre ambos são desprezáveis. Nesta situação, a presença da espécie que penetra tem um efeito desprezável nos movimentos dos segmentos das moléculas do polímero e a difusão faz-se simplesmente por saltos aleatórios. Os gases simples como He, Ne, Ar, O₂, H₂ e CO₂ exibem este tipo de comportamento, assim como a água, em polímeros hidrofóbicos.

Se as moléculas que penetram no polímero têm um tamanho idêntico ou maior que as unidades monoméricas (solventes orgânicos, por exemplo), o processo de difusão requer o movimento cooperativo de vários segmentos do polímero de modo a criarem-se sucessivos espaços que acomodem as espécies em difusão. Se o polímero estiver acima da temperatura de transição vítrea, T_g , a difusão segue ainda as leis de Fick; abaixo da T_g , a difusão é mais complexa: polímeros vítreos exibem uma cinética de difusão não-Fickiana ou anômala; os desvios devem-se à velocidade finita com que a estrutura do polímero se rearranja para acomodar as espécies que se difundem. Podem distinguir-se três casos:

1. A mobilidade da espécie penetrante é menor que o tempo de relaxação dos segmentos do polímero; a cinética ainda segue a lei de Fick;
2. A mobilidade do penetrante é comparável ao tempo de relaxação dos segmentos do polímero; a cinética é anômala;
3. A mobilidade da espécie em difusão é muito maior que o tempo de relaxação dos segmentos do polímero; este tipo de transporte é caracterizado por uma separação nítida entre o interior vítreo e uma camada exterior que vai inchando com a chegada de espécies penetrantes e avança a velocidade constante.

Outras características importantes do polímero no que se refere à sua impermeabilidade são a polaridade, estrutura da cadeia, temperatura de transição vítrea e grau de plastificação.

i Polaridade. A permeabilidade de gases diminui com o aumento da polaridade dos polímeros, pelo que polímeros fortemente polares são excelentes barreiras para gases; estes polímeros são, no entanto, permeáveis à água. Inversamente, polímeros não polares oferecem boa barreira à água mas a difusão de gases é facilitada.

ii Estrutura da cadeia. De um modo geral, uma maior simetria da cadeia leva a um melhor empacotamento e daí a uma maior cristalinidade que, por sua vez, diminui a permeabilidade aos gases e à água. A orientação das moléculas e o grau de entrelaçamento

das cadeias são factores que em alguns polímeros afectam a permeabilidade, mas noutros apresentam efeitos pouco significativos.

iii Temperatura de transição vítrea. Há grandes variações na permeabilidade em cada uma das regiões da temperatura de transição vítrea T_g do polímero; a maior mobilidade dos segmentos das cadeias acima da T_g aumenta a difusividade das espécies penetrantes e, portanto, a sua permeabilidade.

iv Grau de plastificação. A adição de plastificantes aumenta a mobilidade segmental, diminuindo a T_g , causando uma redução nas propriedades barreira.

b Influência do tipo de pigmentação

A incorporação de pigmentos inorgânicos nos filmes de polímero é um processo tradicional de diminuir a permeabilidade e existem três requisitos que levam a uma máxima eficácia:

1. os pigmentos devem ser impermeáveis.
2. pigmentos lamelares de grande área aumentam o percurso que as espécies que se difundem têm de percorrer no seio da película de tinta; as partículas dos pigmentos devem alinhar-se de forma paralela relativamente à interface tinta-substrato e relativamente umas às outras (figura 1.1.); os pigmentos mais usados são o talco, micas, óxido de ferro micáceo, grafite e lamelas de vidro, alumínio, aço inoxidável, níquel e cupro-níquel.
3. deve haver muito boa aderência entre os pigmentos e o polímero tanto em condições húmidas como secas.

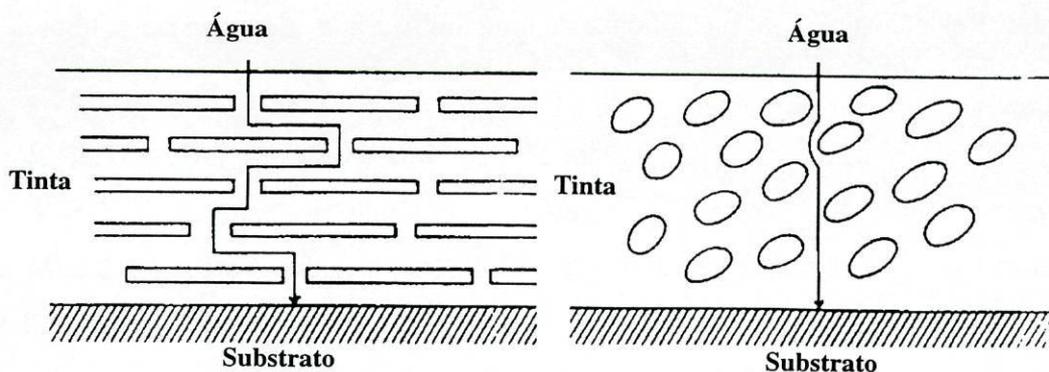


FIGURA 1.1. – Efeito barreira dos pigmentos lamelares (adaptação da referência [7]).

No final dos anos 40, descobriu-se que um factor muito importante, que determina diversas propriedades de uma tinta, é o grau de pigmentação, ou seja, a concentração volúmica dos pigmentos (CVP), que é a razão entre o volume de todas as espécies minerais da tinta e o volume total da tinta seca (volume da resina e volume dos pigmentos). W. K. Asbeck e M. Van Loo⁸ mostraram que acima de um valor crítico da CVP, ocorre uma rápida perda das propriedades barreira da tinta e tem lugar a oxidação do substrato metálico. Os autores definiram esse valor como CVPC, concentração volúmica de pigmentos crítica, correspondendo ao ponto no sistema pigmento-ligante em que há apenas a quantidade de resina suficiente para preencher os espaços entre as partículas dos pigmentos. Acima desse valor, não há ligante suficiente para preencher os espaços e a tinta é porosa, portanto, bastante permeável. Uma vez que os pigmentos inertes são menos permeáveis que o polímero, o mínimo de permeabilidade é atingido na CVPC, pois encontra-se aí o teor máximo de pigmentos antes de se atingir a porosidade. Acima desse valor a porosidade aumenta rapidamente; abaixo desse valor, há um ligeiro aumento da permeabilidade, até estabilizar no valor correspondente ao da permeabilidade da resina.

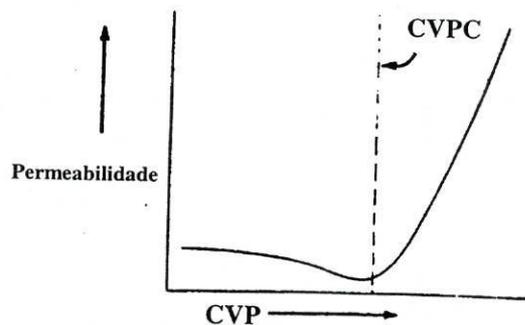


FIGURA 1.2. Relação entre a permeabilidade de uma tinta e a sua concentração volúmica de pigmentos (adaptação da referência [6]).

A figura 1.2. sugere que o ideal é fabricar-se a tinta com a proporção pigmento-resina imediatamente abaixo do valor correspondente à CVPC, mas na prática os valores usados são ainda mais baixos, geralmente valores de $CVP/CVPC$ entre 0.2 e 0.7. Há duas razões principais para que assim seja: por um lado, o gráfico apresentado refere-se a cálculos com partículas esféricas, o que raramente acontece na prática, pois é comum o uso de pigmentos de diferentes formas e tamanhos, principalmente partículas lamelares. A segunda razão, deve-se ao facto de haver outros parâmetros importantes numa tinta para além da impermeabilidade e ser preciso encontrar uma proporção de compromisso.

Um último aspecto a ter em consideração no que respeita às propriedades barreira de uma tinta, é a presença de constituintes que aumentem a porosidade da tinta ou que, por serem hidrofílicos, aumentem a permeabilidade da água.

1.1.2 ACÇÃO DE PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

A maior parte das tintas de protecção anticorrosiva têm incorporados pigmentos activos e os mais utilizados em 1984 apresentam-se resumidos na tabela 1.2..

TABELA 1.2. Consumo dos principais pigmentos activos usados em tinta anticorrosivas durante 1984.¹⁹

Pigmento	Consumo em 1984 (toneladas)
Zinco metálico	70 000
Zarcão	50 000
Silicocromato de chumbo	6 000
Cromato básico de zinco	20 000
Tetraidroxocromato de zinco	2 000
Cromato de estrôncio	3 000
Fosfato de zinco	5 000

Para inibir a corrosão, os pigmentos terão que actuar sobre pelo menos um dos três processos envolvidos: o processo catódico, o processo anódico, ou as correntes eléctricas que permitem a continuação das reacções (corrente devida ao transporte iónico na solução interfacial, e corrente electrónica, na superfície do metal). Os mecanismos de acção da maioria dos pigmentos anticorrosivos não estão perfeitamente estabelecidos, existindo vários modelos propostos, dependendo do tipo de pigmento:

- adsorção na superfície metálica (ou interacção com a camada de óxido existente sobre o metal), formando um filme protector insolúvel, com grande resistência eléctrica;
- reacção com iões provenientes do ambiente ou com produtos das reacções de oxidação ou redução, precipitando na superfície metálica, protegendo-a;
- acção por protecção catódica,
- interacção com o ligante aumentando a resistência à difusão de espécies;
- pigmentos suficientemente básicos, poderão neutralizar a zona interfacial, deslocando-a para valores alcalinos onde a reacção catódica seja inibida.

Apresentam-se a seguir os grupos de pigmentos anticorrosivos mais importantes, divididos em duas secções, uma referente aos pigmentos tradicionais e outra referente aos pigmentos alternativos não tóxicos. Informação mais completa sobre outros pigmentos pode ser encontrada na referência [7].

a Pigmentos tradicionais

Os três tipos de pigmentos apresentados nesta secção são o zinco metálico em pó, o zarcão e diversos cromatos.

i Pó de zinco. É o mais eficaz de todos os pigmentos, no que respeita à protecção de estruturas de aço. As tintas ricas em zinco podem ser de natureza orgânica ou inorgânica e são usadas na protecção de estruturas de aço de grande dimensão.

O mecanismo de acção é a protecção catódica e foi descrita por U. R. Evans e J. E. O. Mayne como consistindo no seguinte processo:⁹ o zinco metálico é catódico relativamente ao ferro e os electrões do zinco passam de partícula em partícula até atingirem a superfície ferrosa, diminuindo o potencial, o que impede a saída das partículas positivas da malha cristalina do metal (catiões ferrosos). É essencial, para o funcionamento do mecanismo, que as partículas de zinco se toquem permitindo o livre fluxo de electrões, o que é conseguido usando uma grande quantidade de zinco metálico, normalmente, 80 a 90 % em massa para o total da formulação. Esta quantidade pode ser diminuída com a adição de óxido de zinco, que é condutor, e que apresenta adicionalmente, a vantagem de atenuar a sedimentação do zinco, problema comum neste tipo de tintas. A função do ligante nestes sistemas é a de ligar as partículas de zinco entre si e garantir a aderência ao metal. À medida que o zinco se vai gastando, o contacto entre as partículas vai-se perdendo e a eficiência da tinta vai diminuindo; esta pode continuar a actuar satisfatoriamente mesmo depois do contacto das partículas metálicas se ter perdido, devido à formação de compostos de zinco que se depositam na superfície metálica e que funcionam como inibidores catódicos.¹⁰

O manganês pode actuar de forma similar¹¹ e as tentativas de preparar tintas que funcionem por protecção catódica usando pós de alumínio ou magnésio fracassaram devido ao óxido que se forma na superfície de cada partícula impedir a condução eléctrica.¹²

ii Zarcão. O zarcão, ou mínio de chumbo, é o segundo tipo de pigmento mais usado, conhecido desde pelo menos o século passado e o primeiro a ser utilizado com sucesso. A

composição do produto comercial é maioritariamente tetróxido de chumbo, Pb_3O_4 , combinado com algum PbO , (a percentagem típica de Pb_3O_4 é 85 a 98 %).

O mecanismo da sua acção é a passivação anódica que se verifica quando o ligante contém óleos, em especial o óleo de linhaça. O pigmento reage com os óleos formando sabões, que na presença de água e oxigénio originam diversos produtos inibidores, sendo o principal, o sal que se forma com o ácido azelaico.¹³ Azelatos de cálcio e zinco inibem a corrosão pela formação de azelato férrico na superfície metálica, reforçando o filme de óxido que existe a cobrir a superfície metálica, tornando-a “impermeável” aos iões do metal. Os azelatos de chumbo são mais eficientes, actuando em menores quantidades (20-60 ppm) e foi sugerido que pequenas quantidades de chumbo metálico se depositem na superfície do metal, criando zonas onde a redução catódica do oxigénio possa ocorrer facilmente.⁵ Como consequência, o potencial da superfície é mantido na região da estabilidade do óxido férrico e o filme de óxido é reforçado e aumenta de espessura. Há tintas que usam este pigmento, mas não contêm óleos (sistemas epoxídicos, vinílicos e borrachas clorada, por exemplo); o mecanismo parece não ter que ver com a acção inibidora do pigmento, mas sim com o facto de, por este ter um valor baixo de “absorção de óleo”, poder ser usado em grandes concentrações, compactando-se na tinta de forma particular e aumentando assim as características impermeabilizantes.

iii Cromatos. Os mais usados em tintas são o cromato de zinco ou cromato de potássio e zinco, que é um composto misto de cromato de zinco, cromato de potássio e hidróxido de zinco, $3ZnCrO_4, K_2CrO_4, Zn(OH)_2, 2H_2O$; o tetraidroxicromato de zinco, chamado também de cromato de zinco básico é um composto misto de cromato de zinco e hidróxido de zinco, $ZnCrO_4, 4Zn(OH)_2$; e o cromato de estrôncio, $SrCrO_4$, muito usado na protecção do alumínio e o pigmento padrão na indústria aeronáutica.

O mecanismo de acção não está completamente estabelecido, havendo vários modelos que consideram estes cromatos como inibidores anódicos, que actuam de forma similar à dos cromatos mais solúveis (como o cromato de sódio por exemplo); supõe-se que o anião cromato, por ser fortemente oxidante, crie uma película de óxido protectora na superfície do metal. No caso de substratos ferrosos, a adsorção dos iões cromato na superfície metálica, provoca a oxidação do metal resultando a formação de um filme insolúvel e fortemente aderente, composto por uma mistura de óxidos férricos e crómicos; qualquer rotura no filme é reparada com nova adsorção de ião cromato.

b Pigmentos alternativos não tóxicos

Devido à toxicidade dos plumbatos e dos cromatos, tem-se procurado novos pigmentos, com propriedades anticorrosivas semelhantes, mas sem a toxicidade dos anteriores. Têm sido propostos vários tipos de pigmentos que podem ser classificados em cinco grupos:¹⁴ fosfatos, boratos, silicatos complexos, sais orgânicos e pigmentos básicos permutadores de iões. Não são conhecidos com rigor os mecanismos de acção da maior parte destes novos pigmentos, pois trata-se de produtos sintéticos recentes, cujos processos de fabrico, composição e caracterização estrutural, são pouco divulgados pelas empresas fabricantes. O estabelecimento dos mecanismos de acção, tem sido feita maioritariamente por essas empresas e os resultados geralmente são considerados confidenciais; a informação que se tem dado a conhecer tem incidido mais na comparação da eficácia destes pigmentos com a dos pigmentos tradicionais, e não tanto na explicação dos mecanismos de inibição. Apresenta-se a seguir os pigmentos alternativos não-tóxicos mais importantes e algumas possíveis vias de acção.

i Fosfato de zinco e modificações. É o principal substituto do cromato de zinco e do zarcão, sendo testado pelo menos desde os anos 60,¹⁵ estando já em uso em algumas áreas de aplicação. Inicialmente usou-se o ortofosfato de zinco, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, mas actualmente testam-se várias modificações: misturas, co-precipitações e tratamentos superficiais das partículas, com o objectivo de aumentar a solubilidade e com isso a eficácia. M. J. Austin⁷ refere que estas modificações melhoram o desempenho do fosfato de zinco em ensaios acelerados, nomeadamente nos ensaios em nevoeiro salino, mas parecem não apresentar diferenças nos casos de exposição real. Este resultado parece dever-se à maior solubilidade das modificações, que permite que a acção do pigmento modificado se faça sentir mais rapidamente, protegendo o metal desde o início dos ensaios. O mecanismo de acção não é conhecido, embora tenha sido sugerido que o fosfato possa actuar de forma idêntica ao cromato, formando depósitos aderentes e insolúveis na superfície metálica ou através da criação de um meio básico na interface metal-tinta ou, ainda, através da formação de sabões de catião zinco com efeitos passivantes.^{5,7}

ii Boratos. Há vários pigmentos nesta classe, mas o borato de zinco é o mais importante. Este tem sido usado em plásticos e fibras celulósicas com a função de retardar a propagação de chamas e como anti-fúngico; parece, no entanto, que combinado com alguns pigmentos (fosfato de zinco, por exemplo) apresenta efeitos sinérgicos. O seu modo de

actuação tem sido atribuído a vários efeitos tais como: carácter básico do pigmento, interacção com o meio ligante, acção inibidora do anião borato, mas mais provavelmente, a um aumento da solubilidade do segundo pigmento provocada pela presença do borato de zinco.

iii Silicatos complexos. Os dois grupos principais, fosfossilicatos e borossilicatos, podem ser fabricados com diversos catiões (zinco, bário, cálcio e estrôncio, por exemplo), os quais podem estar presentes em quantidades muito variáveis. A acção deste tipo de pigmentos é atribuída à passivação anódica ou catódica, que resulta dos vários iões presentes na malha cristalina. Em sistemas onde existam óleos, estes podem reagir com os catiões formando sabões com propriedades inibidoras; outras características importantes destes pigmentos são a solubilidade e o seu carácter básico.

iv Sílicas permutadoras. O pigmento desta classe com mais sucesso, e que está disponível comercialmente, é uma sílica amorfa permutadora de Ca^{2+} , com a fórmula química $\text{CaO} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ onde x tem um valor cerca de 7,5 e n cerca de 5.¹⁶ Segundo o fabricante, o pigmento liberta, em solução aquosa, catiões cálcio e polissilicatos, havendo evidência de que seja um inibidor anódico com alguma acção catódica, essencialmente devido à adsorção de polissilicato na superfície metálica; refere ainda um efeito tampão, que mantém o pH do meio interfacial em valores alcalinos.

v Inibidores orgânicos. O mecanismo de acção destes inibidores parece dever-se à adsorção das suas moléculas na superfície do metal, passivando-o. Estes compostos podem ser combinados com pigmentos inorgânicos, com o objectivo de se obterem efeitos sinérgicos.¹⁷ Alguns exemplos, já em comercialização, são:

- o complexo de N-etilmorfolina com o ácido 4-metil- γ -oxo-benzenobutanóico,
- o complexo de zircónio ($\text{ZrO}(\text{OH})$) com o ácido 4-metil- γ -oxo-benzenobutanóico,
- vários sais metálicos (Ba, Ca, Zn, Mg) do ácido dinonilnaftalenosulfónico.

1.1.3 ADERÊNCIA

Quando a aderência de uma tinta ao substrato é forte, a presença de água ou de electrólito na interface metal-tinta fica dificultada, assim como a passagem de correntes eléctricas na interface, o que reduz a extensão das reacções anódica e catódica. Van der Weijde¹⁸ apresentou os vários modelos existentes para explicar a aderência entre duas fases,

sendo de esperar que todos os mecanismos participem, uns mais que outros, dependendo do tipo de tinta e do tipo de substrato:

- i Modelo da adsorção.** A união entre a tinta e o substrato é assegurada pelas forças de Van der Waals que se estabelecem entre ambos.
- ii Modelo da atracção electrostática.** Baseia-se nas forças de Coulomb que podem ser originadas pela formação de carga eléctrica em corpos não carregados, a qual pode ser originada pela redistribuição de cargas entre os dois corpos em contacto.
- iii Modelo da difusão.** Polímeros de duas fases adjacentes podem difundir-se um no outro criando uma região interfacial composta por cadeias dos dois polímeros. Este modelo pode explicar a aderência entre diferentes camadas de tinta e explica parcialmente a coalescência das tintas aquosas.
- iv Modelo da ligação química.** A adesão é estabelecida por ligações covalentes, iónicas ou pontes de hidrogénio entre a tinta e o substrato. Certos grupos que poderão fazer parte da resina (como os hidroxilos, carboxílicos ou siloxanos) poderão estabelecer ligação com os óxidos ou hidróxidos que existem na interface da superfície metálica.
- v Modelo da ligação mecânica.** A tinta, enquanto produto líquido, entra em certos locais do substrato (orifícios, ranhuras, rugosidades) onde fica ancorada após secagem e endurecimento. Este mecanismo justifica a preparação (lixagem) da superfície antes de pintar, pois aumenta-se a rugosidade, melhorando a aderência. Há, todavia, outra razão para a preparação do substrato, considerada a mais importante no que respeita à durabilidade da tinta: com este tratamento, limpa-se a superfície de impurezas e contaminantes (gorduras e sais iónicos, por exemplo); a ausência das espécies iónicas, previne a formação de empoamento osmótico.

1.1.4 RESISTÊNCIA MECÂNICA E QUÍMICA

Os mecanismos anteriores têm grande importância na prevenção da corrosão, no entanto há outros factores que são determinantes para as características de protecção de qualquer tinta, anticorrosiva ou não. Entre os mais importantes estão as propriedades mecânicas, como a dureza, flexibilidade e resistência à abrasão, sem as quais a película perdia a sua coesão e integridade, deixando de ser funcional como filme protector.

Do mesmo modo pode referir-se a resistência química a solventes orgânicos, ácidos e bases. A importância desta resistência é relativa e depende do local onde a tinta é aplicada, bem como das substâncias que efectivamente entrarão em contacto com a película. No caso das tintas expostas ao ambiente natural, há que referir, ainda, a resistência à luz solar, onde a

componente ultravioleta tem um papel muito importante na degradação dos polímeros orgânicos. A resistência à temperatura é igualmente importante, em particular para os revestimentos que serão utilizados em substratos expostos a altas temperaturas, tais como tubagens, fornos e motores.

1.1.5 MECANISMOS DA DEGRADAÇÃO DE UMA TINTA

A degradação de uma tinta deve-se à inoperância de um ou vários dos mecanismos de protecção descritos nas últimas secções e pode ocorrer por vários processos em simultâneo:¹⁹ penetração de água ou vapor de água, oxigénio e iões através da tinta, ataque da radiação ultravioleta com destruição de cadeias do polímero, perda de cor e brilho, perda de aderência com empolamentos e delaminação, ataque de agentes químicos, agressões mecânicas (por exemplo, riscos e abrasão), dilatações e contracções tanto da tinta como do substrato devidas às condições térmicas do meio.

Um factor de extrema importância no desempenho de uma tinta é o substrato onde ela é aplicada. G. W. Walter¹, analisou diversos trabalhos nos quais se estudaram tintas aplicadas em diferentes substratos e concluiu que o tipo de metal e o tipo de produtos de corrosão formados têm uma grande influência na protecção dada pela tinta; a protecção é tanto melhor quanto maior for a resistência à corrosão do substrato metálico, sem protecção, exposto ao mesmo meio. Substratos que originem óxidos insolúveis e muito aderentes, conduzem a um bom desempenho da tinta.

H. Leidheiser Jr.²⁰, refere vários tipos de corrosão que podem ocorrer na interface metal-tinta: empolamento, delaminação anódica, corrosão filiforme e delaminação catódica.

a Empolamento

Os empolamentos ou bolhas, são locais onde a tinta perdeu a aderência ao substrato e nos quais se pode acumular água e iniciar-se a corrosão. São um dos primeiros indicadores da perda das propriedades protectoras de uma tinta e podem destacar-se cinco mecanismos, operando em diferentes condições, que explicam o aparecimento de empolamento.

i Empolamento provocado pela absorção de água. Todas as tintas orgânicas absorvem água quando expostas à água líquida ou electrólitos aquosos (0,1 a 3 % são valores comuns entre as tintas usadas para protecção). A absorção de água provoca um inchamento da tinta e quando este, por alguma razão, ocorre localmente, podem formar-se bolhas e juntar-se água na interface metal-tinta.

ii Empolamento devido a inclusão ou formação de gases. Durante a formação do filme, podem ficar incorporadas bolhas de ar ou de componentes voláteis que deixam espaços vazios após abandonarem a película. Estes locais não se confinam à interface metal-tinta, mas quando tal acontece podem servir como locais percursos de corrosão.

iii Empolamento electroosmótico. A água pode mover-se através de uma membrana ou de um sistema capilar sob a influência de um gradiente de potencial. Gradientes de potencial formados por pares galvânicos na superfície metálica podem ser responsáveis pela formação de empolamento deste tipo.

iv Empolamento osmótico. Este é o tipo de empolamento mais comum e deve-se à existência de sais solúveis na zona interfacial; quando a água penetra no filme e atinge a superfície, forma com esses sais uma solução concentrada, criando-se uma pressão osmótica que leva a que mais água penetre nessa zona, criando-se uma bolha.

v Empolamento devido à separação de fases durante a formação do filme. Este mecanismo pode ocorrer quando a formulação contém dois solventes e o solvente de evaporação mais lenta tem carácter hidrofílico. Quando este está presente em baixa concentração, a sua separação faz-se num período tardio da formação de filme, podendo deixar espaços vazios na película. A água pode difundir-se no solvente hidrofílico ou nos espaços vazios e, se estes se localizarem na zona interfacial, pode formar-se uma bolha.

Em qualquer dos mecanismos de empolamento descritos, as bolhas providenciam locais junto à superfície metálica onde a água se junta. O oxigénio penetra através da tinta e podem dissolver-se espécies iónicas presentes na zona interfacial ou na matriz da película, ficando reunidas as condições necessárias para que ocorra corrosão electroquímica. O passo limitante parece ser a permeabilidade da tinta relativamente ao oxigénio, o qual é necessário para que ocorra o processo catódico (consumo de O_2 com produção de OH^-); o oxigénio é ainda consumido nas reacções de conversão de Fe(II) para Fe(III). A região catódica encontra-se na periferia da bolha, onde a concentração de O_2 é maior, ficando a região anódica no centro. Os produtos de corrosão com Fe(III) concentram-se na periferia da bolha onde a concentração de oxigénio é maior.

b Delaminação anódica

Neste tipo de corrosão há separação da tinta e do substrato nas zonas anódicas, devido ao processo anódico. Este processo é mais frequente para o alumínio; no caso do aço, este tipo de corrosão poderá ocorrer quando se impõe ao substrato, um potencial anódico.

c Corrosão filiforme

Verifica-se em ambientes húmidos, quando o substrato (geralmente aço, alumínio ou magnésio), está contaminado com espécies iónicas solúveis, e manifesta-se pelo aparecimento de filamentos na interface tinta-substrato que crescem a uma velocidade de 0,01 a 1 mm por dia. Os vários mecanismos propostos estão descritos num recente artigo de revisão.²¹

d Delaminação catódica

Este tipo de corrosão caracteriza-se pela separação da tinta e do substrato nas zonas catódicas devido ao processo catódico, sendo frequente nos casos em que se combina a protecção catódica e o uso de tintas, embora também se verifique na ausência de qualquer potencial aplicado. Este processo deve-se ao elevado pH gerado pela reacção de redução e evidências experimentais sugerem que o ambiente fortemente alcalino (têm sido referidos valores de pH entre 10 e 14) pode atacar o filme de óxido interfacial ou o próprio polímero de onde resulta uma interrupção na ligação estabelecida entre o substrato e a tinta.

H. Leidheiser Jr. refere ainda a existência de casos especiais de corrosão que se podem verificar com o uso de tintas aquosas e que se devem à presença de grande quantidade de água em contacto com o metal, podendo aparecer manchas amarelas ou castanhas de óxido que se formam durante o período de secagem da tinta. O mesmo autor refere, por fim, um último aspecto que pode ou não estar relacionado com a corrosão, que é a perda de aderência de muitas tintas quando imersas em água.

1.2 NOVAS TECNOLOGIAS NO FABRICO DE TINTAS

Os ligantes usados nas tintas são na sua maioria resinas sintéticas, produtos sólidos ou muito viscosos, que se solubilizam em solventes orgânicos com o objectivo de baixar a viscosidade. Estes solventes são igualmente usados no fabrico das tintas, na diluição para aplicação e na limpeza do material. De um modo geral pode considerar-se que por cada quilograma de tinta usado, libertam-se para a atmosfera entre 50 a 75 % dessa massa em solventes orgânicos voláteis, resultado das várias etapas de fabricação, aplicação e limpeza. Estima-se que na Europa as emissões desses solventes para a atmosfera correspondam a cerca de 10 % das emissões totais de compostos orgânicos voláteis (COV), incluindo nesse total as emissões de origem natural.^{22,23} Alguns destes solventes têm vindo a ser retirados devido à sua toxicidade; o uso dos solventes clorados foi restringido devido ao seu possível impacto na

camada de ozono estratosférico. Actualmente a preocupação centra-se na formação do *smog* fotoquímico, que se deve à reacção dos compostos orgânicos voláteis com óxidos de azoto na presença da luz solar com a formação de ozono troposférico.²⁴ Apesar de ainda se discutirem os efeitos negativos e positivos do ozono troposférico²³ e da diferente tendência dos vários COV para a sua formação²², tem surgido legislação que limita as emissões destes compostos voláteis.²⁵

A indústria das tintas tem procurado reduzir a emissão dos COV recorrendo a duas metodologias: modificando a tecnologia existente e desenvolvendo alternativas a essa tecnologia. No primeiro caso, desenvolvem-se formulações em que se aumenta o teor em sólidos (reduzindo os componentes voláteis) e modificam-se as cabinas de aplicação de modo a recolher os solventes emitidos durante a aplicação, evitando que se libertem para a atmosfera. No segundo caso, existem actualmente três tecnologias possíveis: tintas de base aquosa, tintas em pó e tintas que curam por intermédio de radiação.

1.2.1 MODIFICAÇÕES DA TECNOLOGIA EXISTENTE

Com a necessidade de se ajustar às novas exigências ambientais, a indústria das tintas tenta a via mais fácil e económica, procurando não mudar drasticamente a tecnologia actual mas, antes, alterá-la apenas o suficiente para cumprir os limites impostos. Dentro desta filosofia têm sido testadas duas possibilidades: fabricação de tintas com alto teor de sólidos e captação dos solventes emitidos, que se discutem de seguida.

a **Tintas com alto teor de sólidos**

A solução mais simples de atingir o objectivo proposto, é a de diminuir o teor de solventes orgânicos das tintas tradicionais até ao valor máximo permitido. A este novo tipo de formulações chama-se tintas com alto teor de sólidos.

Há diversos processos de aumentar os sólidos de uma tinta, mantendo as características desta quase inalteradas, passando quase todos pelas várias maneiras de diminuir a viscosidade da resina, sendo as mais comuns: modificar a sua estrutura, reduzir a massa molecular, reduzir o número de grupos funcionais que possam interactuar aumentando a viscosidade (carboxilos, hidroxilos ou ésteres) e diminuir a temperatura de transição vítrea, podendo também empregar-se certos solventes e diluentes que reagem com a resina. Em qualquer dos casos é recomendável o uso de pigmentos com índices baixos de absorção de óleo, ou seja, que precisem de pequena quantidade de ligante para atingir boa fluidez da tinta. Do ponto de vista prático, estas tintas não diferem muito dos sistemas convencionais, em

termos de formulação, produção e aplicação, o que as torna uma solução atractiva para os fabricantes e para os consumidores. No entanto apresentam, para já, alguns problemas ainda por resolver como são o maior tempo de secagem, a menor dureza, o escorrimento nas superfícies verticais e a má molhagem de ângulos difíceis, problemas que poderão ser minorados com o uso de aditivos.

b Sistemas de captação de solventes

Outra forma de diminuir a emissão dos COV para a atmosfera, é aumentar a eficiência na aplicação das tintas e captar os solventes libertados durante a aplicação, o que traz vantagens económicas e ambientais. A aplicação com maior eficiência permite diminuir a quantidade de tinta necessária, reduzindo custos de tempo, mão-de-obra, energia e matéria prima, além de atingir o objectivo principal, que é o de diminuir a emissão dos solventes. Exemplos de tipos de aplicação eficiente são a projecção electrostática, o uso de rolos de aplicação e a aplicação por cortina. Para objectos de formas irregulares, pode usar-se o mergulho da peça numa tina de tinta, que por sua vez pode ser combinado com um processo de electroforese. A recolha da tinta em excesso para reutilização, comum no caso das tintas em pó, começa agora a ser alargada às tintas líquidas com o uso de ultra-filtração. Os solventes emitidos nas cabinas de aplicação são aspirados e recolhidos para posterior reutilização (ou incineração) e evita-se que eles sejam libertados para a atmosfera. Estes sistemas de recolha só são viáveis em indústrias cuja dimensão justifique o investimento.

As metodologias descritas, trazem vantagens económicas e ambientais, mas devem ser vistas apenas como uma solução transitória, pois em qualquer dos casos não se resolve completamente o problema da emissão dos solventes orgânicos voláteis.

1.2.2 TINTAS EM PÓ

As tintas em pó são usadas desde há cerca duas dezenas de anos em vários sectores da indústria metalo-mecânica, designadamente mobiliário metálico e ramo automóvel. São tintas sem solventes, o que faz delas a alternativa mais ecológica no que se refere à emissão de COV.^{26,27} Outra vantagem é o reduzido preço, devido ao processo de aplicação que permite a recolha das partículas de tinta em excesso e a sua posterior reutilização. O facto de serem aplicadas apenas em cabinas industriais e o seu excesso ser reaproveitado, diminui o risco de poluição das águas e dos solos. Estas tintas são aplicadas na forma de pó pulverizado que envolve os objectos a pintar, os quais são depois encaminhados para uma estufa, onde, geralmente a 160-200 °C, se forma uma película dura e aderente devido à fusão e coalescência

das partículas de resina. As temperaturas usadas limitam a aplicação deste tipo de tintas a alguns materiais (metais, vidro, cerâmica), mas estão em desenvolvimento tintas que possam ser aplicadas a materiais como madeira, plástico e papel. Como não é ainda tecnicamente possível a formação de filmes de pequena espessura perfeitamente contínuos, estas tintas ainda não podem ser aplicadas a folhas de metal e embalagens de lata.

1.2.3 TINTAS QUE CURAM POR INTERMÉDIO DE RADIAÇÃO

Este tipo de tinta é usado principalmente em dois domínios, vernizes para madeira e artes gráficas e são fabricadas com resinas que polimerizam só depois da acção de iniciadores que são activados por radiação que pode ser ultra-violeta, visível, infra-vermelha, feixe de electrões, lasers, microondas e de radio-frequência. Estas tintas poderão ser solução só para alguns sectores de utilização e cada vez se usam mais tintas deste género de base aquosa ou em pó.

1.2.4 TINTAS DE BASE AQUOSA

Estas tintas poderão substituir as tintas tradicionais em muitas áreas de aplicação.^{28,29} O seu uso data do início dos anos 50, onde foram utilizadas na construção civil, principalmente na pintura de interiores, dominando a partir de então, esse sector do mercado, devido ao baixo preço, baixo odor, inflamabilidade e facilidade de aplicação.

Apresentam, no entanto, alguns problemas ambientais pois quando as tintas são baseadas em dispersões aquosas, é necessário adicionar solventes específicos para facilitar a coalescência das partículas de polímero. Tem-se afirmado que alguns destes solventes têm um potencial de criação de ozono maior que o de alguns solventes usados nas tintas tradicionais;²² outros, em particular certos glicóis, apresentam diversos efeitos tóxicos, como hematotoxicidade, teratogeneidade, e irritação da pele e mucosas.³⁰ No caso de se usar resinas solúveis em água, é necessária a adição de aminas para neutralizar os grupos ácidos da resina, as quais após serem libertadas para o ambiente trazem problemas adicionais. Simultaneamente, estas tintas são um potencial foco de poluição dos solos e da água se não existirem medidas de controlo dos resíduos produzidos no fabrico e na aplicação.

No plano técnico, apresentam vários problemas que se têm tentado resolver: a sensibilidade à água devido à natureza hidrofílica de vários constituintes, a molhagem deficiente de ângulos difíceis e a má secagem em situações de temperaturas baixas e grande humidade.

No campo anticorrosivo, a ideia de introduzir sistemas de base aquosa teve lugar logo que apareceram as primeira tintas aquosas para construção civil e no início dos anos 60 começaram a fazer-se experiências com copolímeros de estireno e copolímeros de acrilatos, pigmentados com zarcão ou cromato de zinco.^{31,32} A partir de 1967 começaram a usar-se copolímeros de estireno/acrilatos e butadieno/estireno, pigmentados inicialmente com cromato de zinco ou estrôncio e mais tarde com boratos e fosfatos de zinco modificados. Algumas destas últimas tintas tiveram algum sucesso, mas não eram competitivas do ponto de vista económico e apresentavam alguns problemas técnicos. Nessa altura não eram as preocupações ambientais que promoviam o seu desenvolvimento, e as vantagens apresentadas eram essencialmente o baixo odor, inflamabilidade e o uso de um solvente barato e inócuo, a água; as resinas apresentavam valores muito elevados de permeabilidade pelo que as tentativas resumiam-se apenas a experiências de alguns fabricantes de resinas.

As tintas aquosas para aplicação a substratos metálicos ganharam novo interesse com o surgimento da legislação restritiva das emissões de COV.³³⁻³⁷ Os desenvolvimentos no fabrico das dispersões, modificações das estruturas dos polímeros e o aparecimento de aditivos especificamente desenhados para tintas aquosas, permitiram que a matéria prima existente actualmente seja bastante diferente da dos anos 60 e muitos dos problemas então encontrados, podem agora ser resolvidos. As resinas aquosas mais usadas hoje em dia para aplicações em substratos metálicos são dispersões de acrilatos ou estireno-acrilatos, emulsões de resinas alquídicas ou ésteres de epóxidos e resinas (dispersões ou não) epoxídicas e poliuretanos.

1.2.5. COMPOSIÇÃO DE UMA TINTA

Uma tinta é um material compósito que resulta da mistura de vários componentes; das várias classificações possíveis, uma das mais comuns é a divisão dos componentes em quatro grupos: ligantes, pigmentos, solventes e aditivos. O ligante é o principal componente de uma tinta e assegura, após secagem, a aderência da tinta ao suporte, constitui a matriz que liga fisicamente todos os componentes entre si, formando uma película seca contínua e é responsável pelas características mais importantes de uma tinta: resistência química, resistência à abrasão e à intempérie, elasticidade, impermeabilidade à água e aos gases.

Os pigmentos, adicionados para dar opacidade e cor à tinta, podem também aumentar a resistência à luz, à intempérie, ao calor e a certos agentes químicos; outros são adicionados com funções específicas como sejam a resistência ao fogo e a acção anticorrosiva. Os pigmentos não opacificantes, designados também por cargas, são substâncias inorgânicas,

com reduzida capacidade corante, inicialmente incluídas tornar a tinta mais económica. Hoje em dia conhecem-se outras vantagens que, dependendo do tipo de cargas, podem ser: resistência à abrasão, resistência química e ao fogo, isolamento térmico e acústico, melhoria da aderência, acção antiderrapante e melhoria de características reológicas (viscosidade e diminuição da sedimentação das partículas sólidas).

Os solventes e diluentes são também designados por veículo volátil e geralmente chama-se solventes aos líquidos voláteis capazes de dissolver o veículo fixo (ligante) e diluentes aos líquidos parcial ou totalmente miscíveis com o veículo fixo, que são adicionados à tinta no momento da pintura para lhe reduzir a viscosidade a fim de facilitar a aplicação.

Por último referem-se os aditivos, que são produtos adicionados em pequenas quantidades com o objectivo de corrigir defeitos ou promover certas características: alguns são adicionados para melhorar as características da matriz polimérica (promotores de aderência, repelentes de água, espessantes, etc), melhorar a dispersão de pigmentos durante o fabrico (humectantes, dispersantes e antiespumas), acondicionar a tinta durante o armazenamento (bactericidas, anti-sedimentantes e antipeles), facilitar a aplicação (agentes reológicos e agentes desespumantes) e ajudar a formação da película (coalescentes, secantes, plastificantes, agentes correctores de defeitos da superfície).

Apresenta-se a seguir uma descrição mais pormenorizada de cada um dos grupos de constituintes.

a Ligantes

Os ligantes (chamados também resinas, aglutinantes, veículo fixo, formadores de película e formadores de filme), podem ser classificados como óleos secativos, resinas naturais, artificiais e sintéticas. Até ao início do século usaram-se ligantes naturais (quer óleos vegetais, principalmente os óleos de linhaça, madeira da China, cártamo, soja e cânhamo, quer resinas extraídas de plantas ou de origem animal). As resinas naturais quando modificadas quimicamente são chamadas de resinas artificiais; as mais usadas actualmente são resina sintéticas, ou seja, polímeros produzidos industrialmente, dos quais são exemplos: resinas epoxídicas, vinílicas, acrílicas, alquídicas, silicones, melanina-formaldeído, ureia-formaldeído, poliuretanos e a borracha clorada, podendo para cada caso haver muitas variedades. As resinas para tintas aquosas são de natureza diferente: embora os polímeros sejam os mesmos, são tratados de modo a poderem ser usados com a água como solvente. Existem três classes: emulsões aquosas, resinas solúveis em água e dispersões aquosas, que se descrevem em seguida.

i Emulsões aquosas. A resina é fabricada como tradicionalmente mas no final, em vez de ser solubilizada em solventes orgânicos, é emulsionada em água, com a ajuda de tensoactivos. Exemplos típicos são as resinas alquídicas, ésteres de epóxidos e algumas resinas epoxídicas. São de uso cada vez mais frequente e, de um modo geral, de desempenho superior às dispersões aquosas.

ii Resinas solúveis em água. Neste caso as resinas são sintetizadas com maior número de grupos carboxílicos que o habitual, de modo a que por posterior neutralização com aminas, os sais respectivos sejam facilmente solúveis em água. As tintas com este tipo de resina apresentam alguns problemas técnicos, tais como instabilidade devido ao alto pH do sistema, secagem lenta, anomalia na viscosidade com a diluição em água e amarelecimento, no caso das resinas alquídicas, devido à presença de aminas. Embora estes sistemas sejam melhores que os tradicionais do ponto de vista ambiental, o uso de grandes quantidades de aminas e a presença de solventes orgânicos na ordem dos 20-30 %, representam um modesto benefício ecológico que, aliado aos problemas técnicos encontrados, fizeram abandonar esta tecnologia.

iii Dispersões aquosas. Exemplos de polímeros nesta forma são as resinas acrílicas puras, estireno-acrílicas, vinílicas-acrílicas, vinílicas-butadieno, poliuretanos e algumas resinas epoxídicas. O polímero resulta do processo de polimerização em emulsão e encontra-se na forma de partículas esféricas sólidas com tamanho médio na ordem dos décimos de micrómetro dispersas no meio aquoso. Descreve-se de seguida este processo de fabrico e a forma como as tintas aquosas formam filme.

- **Polimerização em emulsão**

Este processo de fabrico existe desde o início dos anos 30, e as primeiras tentativas datam do início do século. É um processo de polimerização de baixo custo, que produz polímeros de elevada massa molecular e que tem motivado intenso trabalho de pesquisa quer devido à sua importância industrial como também devido à complexidade das condições de síntese.³⁸

A descrição qualitativa do mecanismo da polimerização em emulsão deve-se a Smith - Ewart - Harkins.³⁹ inicialmente tem-se o meio aquoso, ao qual se adicionam os ingredientes necessários para a reacção, monómeros, iniciadores e emulsionantes. Alguns dos monómeros mais comuns são ésteres dos ácidos vinílico e acrílico, estireno e butadieno, e exemplos típicos de iniciadores são os persulfatos e peróxido de hidrogénio. Os tensoactivos a usar podem ser aniónicos (sulfatos, sulfonatos e fosfatos) e não iónicos (éteres de polioxietilenos); emulsionantes catiónicos raramente são usados. Usualmente adicionam-se também

substâncias para manterem o meio tamponado e colóides protectores com o objectivo de prevenirem a coagulação e a sedimentação das partículas de polímero que se vão formando.

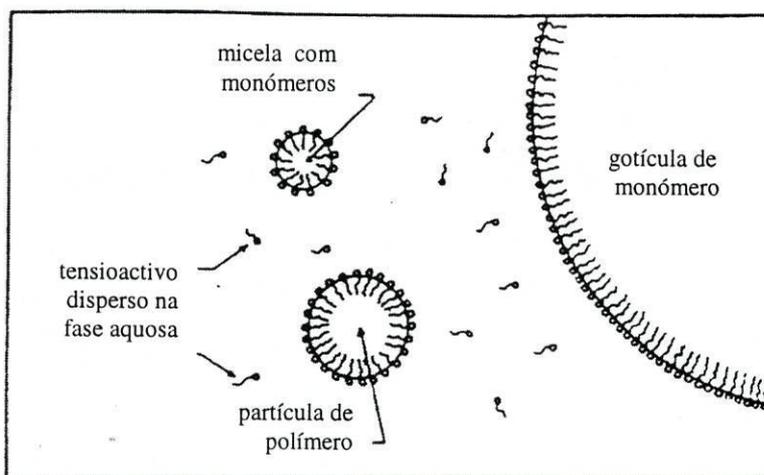


FIGURA 1.3 – Estruturas presentes na polimerização em emulsão segundo Smith - Ewart - Harkins. Não estão representados o iniciador e monómero disperso na fase aquosa. Adaptação da referência [40].

O monómero geralmente tem pequena solubilidade em água e existe sob três formas: dissolvido na fase aquosa, em micelas envolvidas pelo tensioactivo e em gotículas emulsionadas (ver figura 1.3.). O tensioactivo pode também apresentar-se em cada um destes domínios, mas assim que a polimerização começa, envolverá preferencialmente as partículas de polímero que se vão formando. A reacção inicia-se com a decomposição dos iniciadores (que são solúveis em água), originando-se radicais livres que activam os monómeros em dois locais possíveis: na fase aquosa ou nas micelas de monómero. Estas, constituídas por cerca de 100 moléculas de monómero, têm um tamanho típico de 5 nm, o que corresponde a uma concentração média de 10^{18} unidades por mL^{-3} ; comparativamente, as gotículas de monómero têm tamanhos típicos de 1000 nm correspondendo a uma concentração média de cerca de 10^{10} unidades por mL^{-3} . A grande diferença entre o número de micelas e o número de gotículas, com a consequente maior área superficial efectiva das primeiras, justifica o facto de a polimerização ser feita nelas e não nas gotículas; com o avanço da reacção, atinge-se um momento em que o tensioactivo, deixa de estar disponível para envolver as micelas e estas desaparecem, terminando a reacção, uma vez que esta inicia-se primordialmente nas micelas, que deixaram de estar presentes.

Industrialmente, o produto formado é tratado de modo a reduzir-se a quantidade de reagentes em excesso e a estabilizar o produto. No final obtém-se uma dispersão em água de partículas de polímero com tamanhos típicos entre 100 a 500 nm, envolvidas por tensoactivos, vestígios de reagentes, estabilizantes e substâncias para manutenção do pH do meio.

- **Formação de filme das resinas aquosas**

As tintas aquosas filmificam por mecanismos diferentes dos seguidos pelas resinas de base solvente. Na figura 1.4. representam-se os estágios típicos aceites para a formação de filme das tintas baseadas em dispersões aquosas:^{26, 41-45} durante a evaporação do solvente (maioritariamente água) as partículas de polímeros vão-se aproximando, até um momento em que se começam a tocar. Neste momento, devido a um efeito de capilaridade, a água desloca-se para a parte superior do filme, como consequência da sua tensão superficial e assim que se atinge uma distância crítica entre as partículas, a coalescência começa a ocorrer.

Do ponto de vista energético, a situação mais favorável seria uma inversão de óleo-em-água para água-em-óleo. Nesse caso as partículas de água adoptariam a forma esférica, mais estável do ponto de vista de manter mínima a razão superfície-volume, enquanto que a coalescência continuaria até à formação de uma fase contínua de polímero.

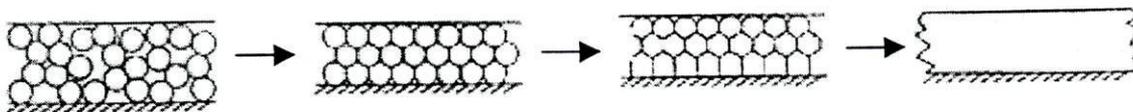


FIGURA 1.4. Etapas do processo de coalescência de uma dispersão aquosa.
Adaptação da referência [41].

Na verdade, esta situação não se verifica devido à grande viscosidade do polímero, pelo que o processo de inversão, embora mais favorável, não se completa devido a factores cinéticos. Em seu lugar, as partículas de polímero adoptam uma estrutura polidrica característica (em forma de “favo de mel”, figura 1.4). Por fim o filme torna-se contínuo

devido à coalescência completa das partículas, com difusão de polímero entre as várias partículas adjacentes. Neste processo tem importância a adição de solventes coalescentes, que actuam aumentando o efeito de capilaridade pelo qual a água abandona o filme, reduzindo as forças repulsivas entre as partículas de polímero e facilitando a deformação das partículas.

No caso das emulsões aquosas, a formação de filme é idêntica ao que se acaba de descrever, embora neste caso, devido à menor viscosidade das partículas de polímero, ocorra o processo energeticamente mais favorável, a inversão de óleo-em-água para água-em-óleo. O final da secagem ocorre com a saída de água das zonas intersticiais até à formação de um filme contínuo.

b Pigmentos.

Os pigmentos são os constituintes (geralmente de origem mineral) adicionados com o objectivo de dar opacidade e cor e distinguem-se dos corantes por estes não terem poder opacificante. Os pigmentos mais usados hoje em dia são obtidos por síntese ou modificação industrial, sendo o dióxido de titânio da forma rutilo, o mais consumido, por ser aquele que apresenta maior poder opacificante. Outros pigmentos usados são os óxidos de ferro (pretos, vermelhos e amarelos), óxido de zinco, óxido, cromato e sulfato de chumbo, e pigmentos orgânicos vermelhos, azuis, verdes e amarelos.

Neste grupo incluem-se também as cargas, que por vezes são classificadas num grupo próprio e que se distinguem dos pigmentos, essencialmente pelo facto de terem pequeno poder corante e opacificante. São de cor branca ou acinzentada e adicionam-se à tinta com o objectivo de lhe dar corpo, torná-la mais barata e ajudar em algumas características mecânicas. Alguns exemplos típicos são o talco, a mica, a barite, a calcite, a sílica, a sílica diatomácea, o sulfato de cálcio anidro e a dolomite. Os parâmetros importantes a ter em conta são a distribuição granulométrica e tamanho médio da partícula, a forma e a existência ou não de tratamento superficial.

c Solventes.

Os compostos mais usados como solventes e diluentes em tintas são álcoois (metílico, etílico, isopropílico, isobutílico), ésteres (acetatos de etilo e butilo), cetonas (acetona, metiletilcetona, isobutilcetona, ciclohexanona), éteres de glicóis, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (utilizando-se diversas fracções da destilação do petróleo). Uma classe diferente, é a dos solventes coalescentes, necessários para ajudar na coalescência das dispersões. A forma como se distribuem na tinta líquida e nas partículas de polímero determina a sua eficácia:

- os mais eficazes distribuem-se pela solução e na parte exterior das partículas (ftalato de dibutilo, por exemplo);
- depois vêm os que se distribuem na solução, na parte exterior das partículas de polímero e dentro delas (por exemplo, ésteres e éteres de glicóis);
- a seguir, os que se distribuem no interior das partículas (por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos);
- por último estão os que só se distribuem na solução aquosa (por exemplo, etilenoglicol e propilenoglicol) e que por isso são pouco eficazes, sendo mais usados para controlar a resistência da tinta a ciclos de congelação e descongelação.

Outras características determinantes para a actividade dos coalescentes são o poder plastificante e a taxa de evaporação.

d Aditivos.

Os aditivos são produtos adicionados em pequena quantidade com funções específicas, havendo uma variedade muito grande para as mais diversas aplicações; uma descrição dos aditivos mais comuns pode ser encontrada nas referências [46-48]. Descreve-se a seguir alguns dos aditivos mais usados em sistemas de base aquosa.

i Dispersantes. Os dispersantes substâncias adicionadas na fase de dispersão dos pigmentos com a função de facilitar e acelerar a operação.⁴⁹ Em geral há dois tipos de produtos: os molhantes (ou humectantes) e os estabilizantes. Os molhantes reduzem a tensão superficial entre a fase líquida e as superfícies sólidas dos pigmentos, permitindo o contacto entre ambos e a penetração do líquido nos interstícios dos aglomerados de partículas, ocupando o lugar do ar. Após a desintegração dos agregados é preciso garantir que não haja reaglomeração das partículas e, para esse fim, adicionam-se estabilizantes que envolvem as partículas e impedem a aproximação delas por um de dois mecanismos: impedimento estérico e repulsão electrostática. Este tipo de acção previne ou dificulta alguns dos problemas que, com o tempo, aparecem nas tintas: a floculação, a sedimentação, a flutuação de cor e a separação de fases. Em geral, as substâncias usadas têm ambas as funções.

ii **Antiespumas.** As tintas aquosas apresentam elevada tendência para a formação de espuma durante as fases de dispersão, acabamento e aplicação e para o evitar adicionam-se misturas de certos hidrocarbonetos, óleos, siloxanos e sílica hidrófoba micronizada.⁵⁰

iii **Espessantes.** As características reológicas de uma tinta refletem-se na aplicação, na lacagem (evitando defeitos e escorridos) e na prevenção da sedimentação; os espessantes são aditivos que permitem otimizar essas características e dividem-se em cinco grupos:^{51,52} derivados da celulose, polissacarídeos, poliuretanos, poliacrilatos e minerais (sílicas pirogénicas de grande área superficial e argilas lamelares). Os poliuretanos, chamados também espessantes associativos, podem ser combinados com aditivos espessantes minerais, permitindo obter tintas aquosas com comportamentos reológicos próximos dos sistemas de base solvente.

iv **Secantes.** As resinas que contenham óleos secativos demoram vários dias a secar e a endurecer; para acelerar estes processos adiciona-se pequenas quantidades de sais (naftenatos e octoatos) de alguns metais (cobalto, manganês, zircónio, chumbo, cálcio, estrôncio) que catalisam a reacção, de forma a que ela se complete em horas.

v **Biocidas (bactericidas, algicidas, fungicidas).** São necessários para algumas tintas aquosas, principalmente as usadas na construção civil, tanto para impedir a proliferação de bactérias, fungos e algas na lata, como para evitar o aparecimento de musgos nas paredes onde as tintas são aplicadas.

vi **Inibidores de corrosão.** São geralmente soluções de sais iónicos (exemplo, nitrito de sódio, benzoato de sódio ou amónio), que se usam para evitar o aparecimento de óxido nas latas e enquanto a tinta seca.

MONITORIZAÇÃO DA CORROSÃO EM METAIS PINTADOS

A avaliação do desempenho de tintas anticorrosivas, baseia-se na monitorização da corrosão dos metais pintados, com métodos e técnicas, de um modo geral, idênticos aos usados no estudo da corrosão de metais não revestidos.

2.1 ENSAIOS DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão podem ser englobados em duas categorias:⁵³ ensaios normalizados, de utilização simples, que permitem resultados reprodutíveis, utilizados pela indústria de forma rotineira para controlo e recepção, e ensaios de estudo e investigação, mais usados pela comunidade científica. Em qualquer dos casos há que considerar o ambiente de ensaio e a técnica escolhida para medir a corrosão.

2.1.1 AMBIENTE DE ENSAIO

A exposição ao ambiente de serviço é o único processo que permite estabelecer a verdadeira acção dessas condições sobre um dado material ou a eficiência da protecção de um revestimento nesse ambiente. A principal desvantagem é o longo tempo necessário para a obtenção de resultados, razão pela qual seja comum o uso de ensaios acelerados que simulam as condições do ambiente de serviço com a vantagem de permitirem obter resultados num curto período de tempo e controlar as condições de ensaio.⁵⁴ O maior inconveniente deste

método é a má correlação que se verifica para muitos casos, entre os resultados da corrosão acelerada e os obtidos em exposição real, demonstrando a complexidade dos mecanismos de protecção e degradação das tintas, os quais dependem de inúmeros factores, não contemplados nas condições de ensaio. Pela mesma razão, os resultados obtidos num ambiente, raramente podem ser extrapolados directamente a outro ambiente.

2.1.2 MÉTODOS DE MEDIDA DA CORROSÃO

A corrosão das amostras, expostas a qualquer ambiente de ensaio, pode ser medida por uma grande variedade de técnicas, sendo a mais simples, o exame macroscópico do estado de degradação da amostra, com a avaliação da cor, textura, distribuição da corrosão e profundidade do ataque, eventualmente com a ajuda de corantes e indicadores. Outra técnica de uso comum é a medição da perda de massa do metal, ou, o ganho de massa devida aos produtos de corrosão, os quais, sólidos, líquidos ou gasosos, podem ser sujeitos a análise qualitativa e quantitativa por diversos métodos físico-químicos. Os métodos electroquímicos são os mais importantes e mais usados nos estudos cinéticos e termodinâmicos. A tabela 2.1. resume os principais grupos de métodos e técnicas usados na medição e estudo da corrosão. A informação na tabela não pretende ser exaustiva e informação mais completa sobre técnicas usadas em corrosão pode ser encontrada nas referências [55, 56].

2.2 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS NO ESTUDO DE METAIS PINTADOS

No caso particular de metais pintados, os métodos electroquímicos são, de todos os métodos disponíveis, aqueles que mais informações dão sobre as características da tinta e sobre o avanço da corrosão na zona interfacial metal-tinta.

Durante muitos anos usaram-se métodos baseados em corrente contínua, de onde se destacam as curvas da variação do potencial com o tempo de exposição, curvas da variação da corrente em função do potencial ou do potencial em função da corrente, medidas da resistência da tinta e de correntes galvânicas através a película. A maioria destes métodos, embora de elevado interesse no estudo da corrosão, não são facilmente aplicáveis a tintas, particularmente no caso de estas serem muito protectoras, devido à elevada resistência da película de revestimento. Outra desvantagem comum é o facto de serem em geral destrutivos, afectando os processos interfaciais, a aderência da tinta e em certas circunstâncias a própria integridade do filme.

TABELA 2.1. – Algumas técnicas usadas na medida e estudo da corrosão.

Electroquímicos	<ul style="list-style-type: none"> Curvas de evolução do potencial com o tempo Curvas de polarização Resistência de polarização Voltametria cíclica Espectroscopia de Impedância Electroquímica
Ópticos (não espectroscópicos)	<ul style="list-style-type: none"> Elipsometria Medidas de reflectância
Espectroscópicos	<ul style="list-style-type: none"> Ultra-violeta – Visível Infravermelho Raman
Termométricos e calorimétricos	
Radioquímicos e isotópicos	
Acústicos	
Inspecção visual	<ul style="list-style-type: none"> Macroscópica Microscopia óptica
Análise da superfície	<ul style="list-style-type: none"> Microscopia electrónica de varrimento Espectroscopia de electrões Auger Espectroscopia Mossbauer Espectroscopia electrónica de raios X

Em 1997 J. N. Murray^{57,58} publicou uma revisão sobre os métodos electroquímicos mais usados no estudo de tintas aplicadas sobre substratos metálicos e publicados em revistas de electroquímica e corrosão de 1988 a 1994. Os métodos mais citados foram a variação do potencial de corrosão com o tempo de exposição, a medida da resistência da tinta por corrente directa, a medida da capacidade da tinta por corrente alternada, a espectroscopia de impedância electroquímica e a medida do ruído electroquímico. Segue-se uma breve descrição das principais técnicas electroquímicas usadas.

2.2.1 CURVAS DE POTENCIAL-TEMPO

A monitorização da variação do potencial do eléctrodo de trabalho - placa pintada - com o tempo de imersão é um método simples, mas a interpretação dos resultados

isoladamente deve ser feita com cuidado,^{59,60} sendo preferível usar este parâmetro como complemento a outros métodos.

De um modo geral, o deslocamento do potencial para valores menos negativos, indica um aumento da razão das áreas superficiais catódica/anódica e pode indicar que oxigénio e água estão a atingir a superfície metálica através da tinta; se este comportamento se mantiver, é possível que se estejam a criar locais de elevado pH devido à reacção catódica ($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \Rightarrow 4\text{OH}^-$) com consequente perda de aderência e delaminação da tinta nesses locais. Por outro lado, o deslocamento do potencial para valores mais negativos, indica um aumento da razão de áreas anódica/catódica, o que sugere que a velocidade de corrosão está a aumentar.

2.2.2 CURVAS DE POTENCIAL-CORRENTE

Estes métodos, embora bastante importantes no estudo da corrosão de metais não protegidos, têm uma diminuta aplicação no caso de metais revestidos, devido à grande resistência que o revestimento provoca à passagem do sinal eléctrico.⁶⁰⁻⁶²

2.2.3 MEDIÇÕES DA RESISTÊNCIA DA TINTA POR CORRENTE CONTÍNUA

A resistência da tinta é um dos melhores parâmetros para medir a degradação de uma tinta aplicada sobre o metal: a diminuição da resistência é interpretada em termos da penetração de electrólito e geralmente aceita-se o valor de $1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-2}$ como limite mínimo abaixo do qual começa a corrosão; para valores superiores a $10 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-2}$ não haverá qualquer processo corrosivo.⁶³ Este parâmetro é considerado equivalente à resistência da tinta que se obtém nas medições de espectroscopia de impedância electroquímica.

2.2.4 MEDIÇÕES DA CAPACIDADE DA TINTA POR CORRENTE ALTERNADA

A variação da capacidade da tinta depende unicamente da deterioração da tinta à escala microscópica e está relacionada com a absorção de água por parte da película.⁶⁴⁻⁶⁶ Embora não dê uma indicação directa sobre a extensão do processo corrosivo, o aumento da quantidade de água absorvida é um indicador da perda das propriedades protectoras da tinta. A variação da capacidade nos primeiros minutos de imersão de uma tinta pode ser suficiente para avaliar as suas propriedades de protecção ou para seleccionar uma entre diferentes tintas possíveis. Este parâmetro pode também ser obtido por espectroscopia de impedância electroquímica.

2.2.5 MEDIÇÕES DO RUÍDO ELECTROQUÍMICO

Esta técnica, de aplicação recente na área da electroquímica, baseia-se na análise das flutuações espontâneas do potencial ou da corrente, a qual permite obter parâmetros relativos à tinta e ao processo corrosivo sem afectar os processos que estão a ocorrer.^{67,68}

2.2.6 MEDIÇÕES DA IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA^{69,79}

Este método consiste na imposição de uma pequena perturbação sinusoidal de potencial e na leitura da corrente de resposta e apresenta vantagens relativamente aos métodos convencionais de corrente contínua uma vez que permite obter a velocidade de corrosão e informações sobre o mecanismo dos processos de eléctrodo, podendo ser aplicado em meios de baixa condutibilidade onde aqueles não podem ser aplicados. Um tratamento mais detalhado desta técnica é apresentado de seguida.

2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA

As medidas da impedância ganharam importância nas últimas décadas devido ao aparecimento de modernos instrumentos de medida, mais rápidos e sensíveis, e ao progresso da informática que trouxe uma grande facilidade na aquisição de dados e no tratamento de resultados. Actualmente é uma das técnicas que mais informações permite obter sobre a tinta e o processo corrosivo, com as vantagens de ser não destrutiva e não perturbar os processos envolvidos. Algumas das áreas de maior aplicação são a electrónica, baterias, corrosão, revestimentos (tintas e anodizados, por exemplo) e interfaces líquido-líquido.

2.3.1 DEFINIÇÃO DE IMPEDÂNCIA

Quando um circuito eléctrico é percorrido por uma corrente alternada, é necessário considerar a impedância, Z , uma grandeza que é definida pela lei de Ohm,

$$Z = V / I \quad (2.1.)$$

onde V é a diferença de potencial e I a intensidade de corrente. Se se introduzir uma pequena perturbação sinusoidal ao potencial aplicado a um sistema, $V = V_0 \text{ sen } (\omega t)$, este responderá com uma variação na intensidade de corrente, $I = I_0 \text{ sen } (\omega t + \phi)$, em que ω é a frequência angular do sinal aplicado e ϕ é a diferença de fase da resposta a esse sinal. A expressão 2.1. é rescrita:

$$Z = \frac{V_0 \text{ sen } (\omega t)}{I_0 \text{ sen } (\omega t + \phi)} \quad (2.2.)$$

O comportamento de um circuito elétrico, formado por vários elementos passivos (resistências, condensadores e bobinas), é função do comportamento de cada um dos elementos constituintes e do modo como estes se inserem no circuito. Para cada elemento, a corrente que passa (em amperes), sujeita a um potencial sinusoidal de frequência ω (rad s⁻¹) e amplitude máxima V_0 (em volts), será:

a) para o caso de uma resistência

$$I(t) = \frac{V_0}{R} \text{sen } \omega t \quad (2.3.)$$

b) para o caso de um condensador

$$I(t) = \omega C V_0 \text{sen} \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad \text{onde } C \text{ é a capacidade do condensador} \quad (2.4.)$$

c) para o caso de uma bobina

$$I(t) = \frac{V_0}{\omega L} \text{sen} \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right) \quad \text{onde } L \text{ é o coeficiente de auto - indução da bobina} \quad (2.5.)$$

As impedâncias de uma resistência, R , de um condensador, C , e de uma bobina, L , são:

$$Z_R = R, \quad Z_C = \frac{1}{j\omega C}, \quad Z_L = j\omega L \quad (2.6.)$$

A impedância total do circuito pode ser conhecida através das leis de Kirchoff:

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (\text{para elementos em série}) \quad (2.7.a.)$$

$$Z = \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (\text{para elementos em paralelo}) \quad (2.7.b.)$$

em que Z_1 e Z_2 são as impedâncias dos elementos presentes.

Os cálculos e a representação da impedância podem ser facilitados se esta for expressa no domínio dos números complexos. Atendendo à relação de Euler, $e^{j\omega t} = \cos \omega t + j \text{sen } \omega t$, a expressão 2.2. pode ser reescrita,

$$Z = \frac{V_0}{I_0} \frac{e^{j\omega t}}{e^{j(\omega t + \phi)}} = |Z| e^{-j\phi} \quad (2.8.)$$

Assim, a impedância pode ser separada numa parte real e numa parte imaginária,

$$Z = Z' + jZ'' \quad (2.9.)$$

sendo Z' a parte real e Z'' a parte imaginária, as quais podem ser representadas num diagrama no plano complexo ou diagrama de Argand, como mostra a figura 2.1..

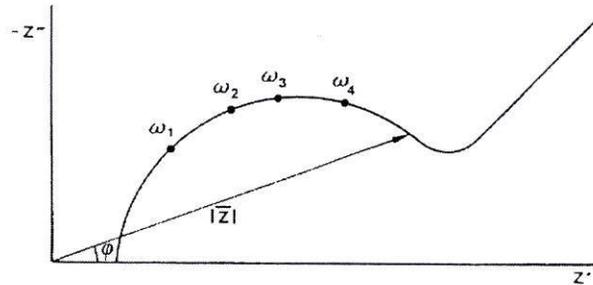


FIGURA 2.1. Representação da impedância num plano complexo.⁸⁰

Da representação gráfica anterior, podem obter-se os valores:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (\text{módulo da impedância}) \quad (2.10.)$$

$$\phi = \arctg \frac{Z''}{Z'} \quad (\text{ângulo de fase}) \quad (2.11.)$$

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (\text{parte real da impedância}) \quad (2.12.a.)$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (\text{parte imaginária da impedância}) \quad (2.12.b.)$$

2.3.2 IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA

O valor da impedância varia com a frequência do sinal aplicado (potencial ou corrente) pelo que para conhecer os elementos que compõem o circuito e a forma como estão distribuídos, é necessário medir a impedância a várias frequências. Os valores medidos são geralmente representados num plano complexo com cada ponto a corresponder a uma frequência diferente; os gráficos resultantes são chamados de Diagramas de Nyquist ou Cole-Cole. Outra representação comum é o Diagrama de Bode, onde se representa $\log |Z|$ vs. $\log \omega$ e $\log \phi$ vs. $\log \omega$ e que apresenta relativamente à anterior a vantagem de permitir visualizar mais facilmente o tipo de componentes presentes e as frequências a que eles são significativos. A título de exemplo mostra-se a variação da impedância em função da frequência para os três componentes R, L, C e para alguns circuitos simples.

a Resistência



$$Z' = R$$

$$Z'' = 0$$

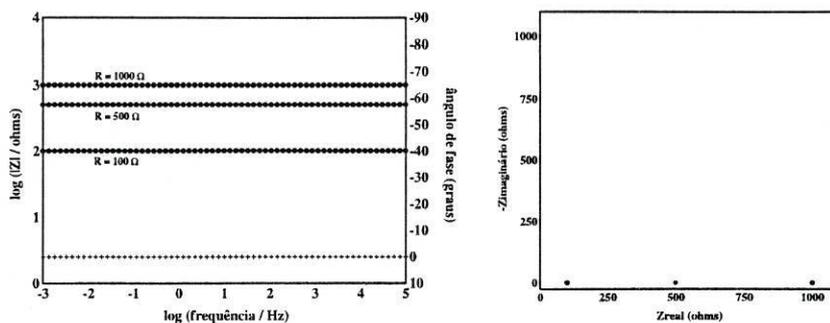
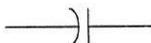


Figura 2.2. Diagramas de Bode e Nyquist para resistências de 1000 Ω , 500 Ω e 100 Ω .

b Condensador



$$Z' = 0$$

$$Z'' = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C}$$

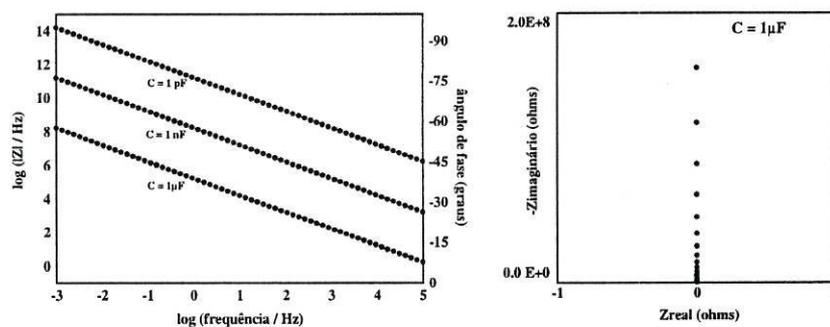


Figura 2.3. Diagramas de Bode e Nyquist para condensadores com capacidades de 1pF, 1nF e 1 μ F. O diagrama de Nyquist só mostra a representação para a capacidade de 1 μ F.

c Bobina



$$Z' = 0$$

$$Z'' = j\omega L$$

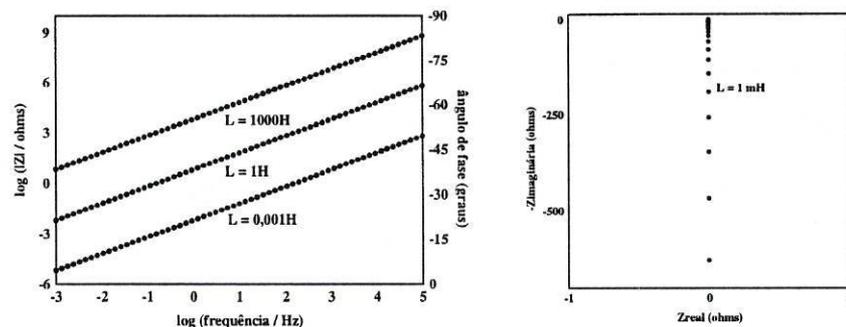


Figura 2.4. Diagramas de Bode e Nyquist para bobinas com coeficientes de auto-indução de 1000H, 1H e 0,001H. O diagrama de Nyquist só mostra a representação para o último caso.

d Circuito RC



$$Z = R - \frac{j}{\omega C}$$

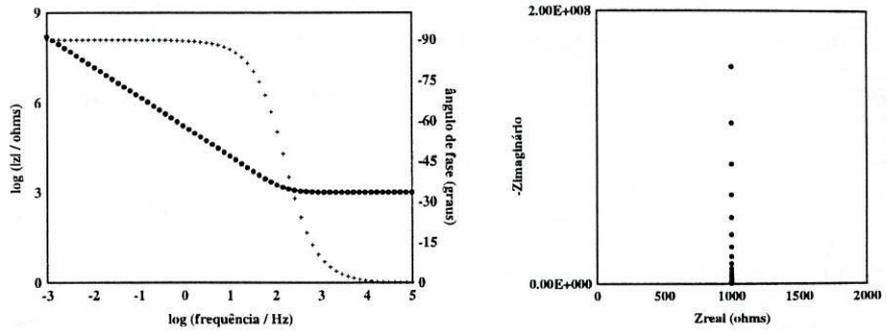
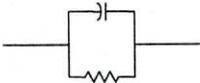


Figura 2.5. Diagramas de Bode e Nyquist para o circuito RC com R = 1000 Ω e C = 1μF.

e Circuito (RC)

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$$



$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z = 0$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z = R$$

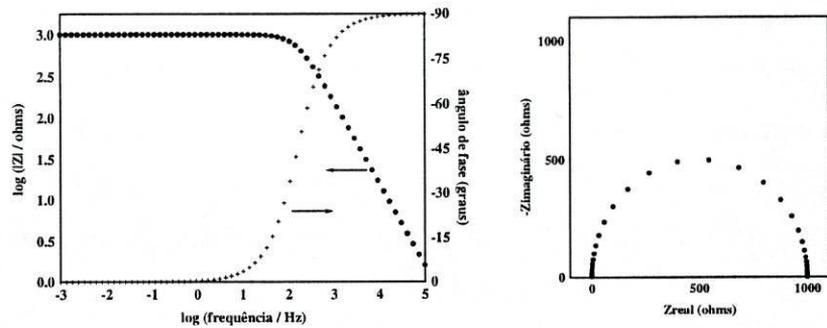
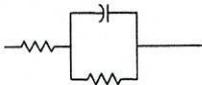


Figura 2.6. Diagramas de Bode e Nyquist para o circuito (RC) com R = 1000 Ω e C = 1μ F.

f Circuito R(RC)

$$Z = R_0 + \frac{R_1}{1 + \omega^2 C^2 R_1^2} - j \frac{\omega C R_1^2}{1 + \omega^2 C^2 R_1^2}$$



$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z = R_0$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z = R_0 + R_1$$

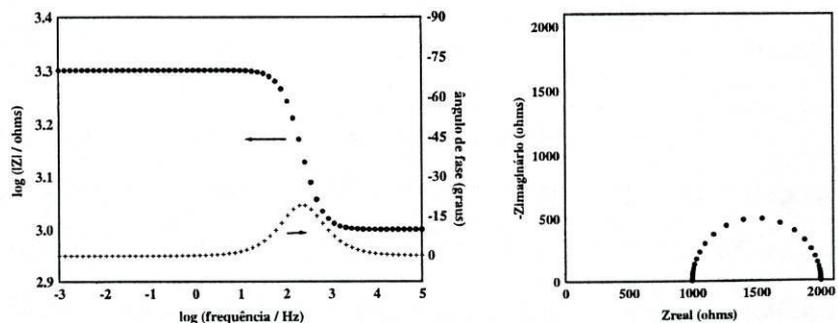


Figura 2.7. Diagramas de Bode e Nyquist para o circuito R(RC) com R₀ = R₁ = 1000 Ω e C = 1μ F.

2.3.3 APLICAÇÕES DA IMPEDÂNCIA EM ELECTROQUÍMICA

O interesse das medições de impedância em electroquímica deve-se ao facto de qualquer célula electroquímica poder ser entendida como um circuito eléctrico, logo, susceptível de uma análise de circuitos. Há fenómenos que se observam a baixas frequências, como é o caso do transporte de massa devido à difusão de reagentes e produtos, e fenómenos que se detectam a altas frequências, como a transferência electrónica. Assim, as medições de impedância efectuadas num intervalo amplo de frequências permitem detectar os vários tipos de fenómenos que estão a ocorrer e os respectivos valores determinados a partir de gráficos traçados com os resultados experimentais.

No caso concreto da corrosão, a espectroscopia de impedância electroquímica permite determinar a velocidade da corrosão e dá informações sobre o mecanismo das reacções que estão a ocorrer.⁸¹ O processo de eléctrodo é interpretado em termos de um circuito eléctrico equivalente, sendo o mais comum o circuito de Randles,⁸² onde a resistência à transferência de carga está disposta em paralelo com a capacidade da dupla camada eléctrica que se estabelece à superfície do eléctrodo e estas, por sua vez, em série com a resistência da solução de electrólito. A situação em que a velocidade do processo de eléctrodo tem um controlo puramente cinético raramente ocorre e portanto os efeitos devidos à difusão devem ser tidos em conta. Na maioria dos casos, o controlo da velocidade da reacção é misto, pelo que se dispõe-se em série com a resistência à transferência de carga, um novo elemento, chamado de impedância de Warburg, W , que descreve a impedância de concentração ou difusão:⁸³

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2} \quad (2.13.)$$

com σ , o coeficiente de Warburg, dado por:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_{ox} D_{ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_{red} D_{red}^{1/2}} \right] \quad (2.14.)$$

onde C_{ox} e C_{red} são as concentrações das formas oxidadas e reduzidas e D_{ox} e D_{red} os seus coeficientes de difusão. A baixas frequências os resultados desenham uma linha recta de gradiente unitário (45 ° de inclinação) que se estende até infinito para $\omega = 0$ (figura 2.8.). A impedância faradaica total (excluindo a resistência da solução e a capacidade da dupla camada) é caracterizada pelas duas componentes:

$$Z'_f = R_{tc} + \sigma \omega^{-1/2} \tag{2.15.}$$

$$Z''_f = \sigma \omega^{-1/2} \tag{2.16.}$$

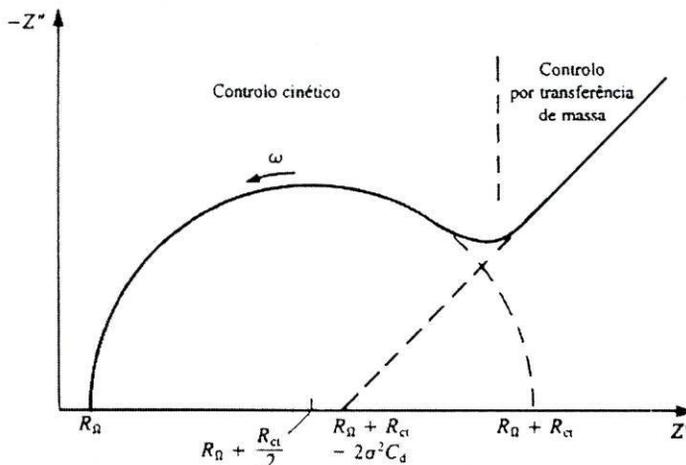


FIGURA 2.8. Diagrama de Nyquist para um processo com controlo misto.⁸⁴

Este circuito não representa todos os sistemas sujeitos a corrosão, pois não descreve casos em que haja filmes de superfície, adsorção de intermediários, camadas de difusão finita e presença de heterogeneidades na superfície.⁸¹

3.3.4 APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA AO ESTUDO DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS APLICADOS EM SUBSTRATOS METÁLICOS

O método descrito pode ser utilizado no estudo de metais revestidos, acrescentando-se neste caso, mais dois elementos, a capacidade e a resistência da tinta. Têm sido propostos diversos circuitos equivalentes descrevendo diferentes tintas e estados de degradação, no entanto os dois mais comuns estão representados na figura 2.9: o primeiro para o caso de uma tinta intacta, o segundo, quando está a ocorrer um processo corrosivo na superfície do metal. Os elementos passivos mais significativos neste tipo de circuitos são: a resistência de solução, a resistência da tinta, a capacidade da tinta, a capacidade da dupla camada eléctrica, a resistência à transferência de carga e a impedância de Warburg, as quais serão apresentadas de seguida.

a Resistência da solução, R_s

Este valor resulta do somatório da resistência do electrólito, resistência dos cabos de ligação e resistência dos eléctrodos; como geralmente as últimas são desprezáveis comparadas com a resistência do electrólito admite-se que só esta seja responsável pelos valores medidos.

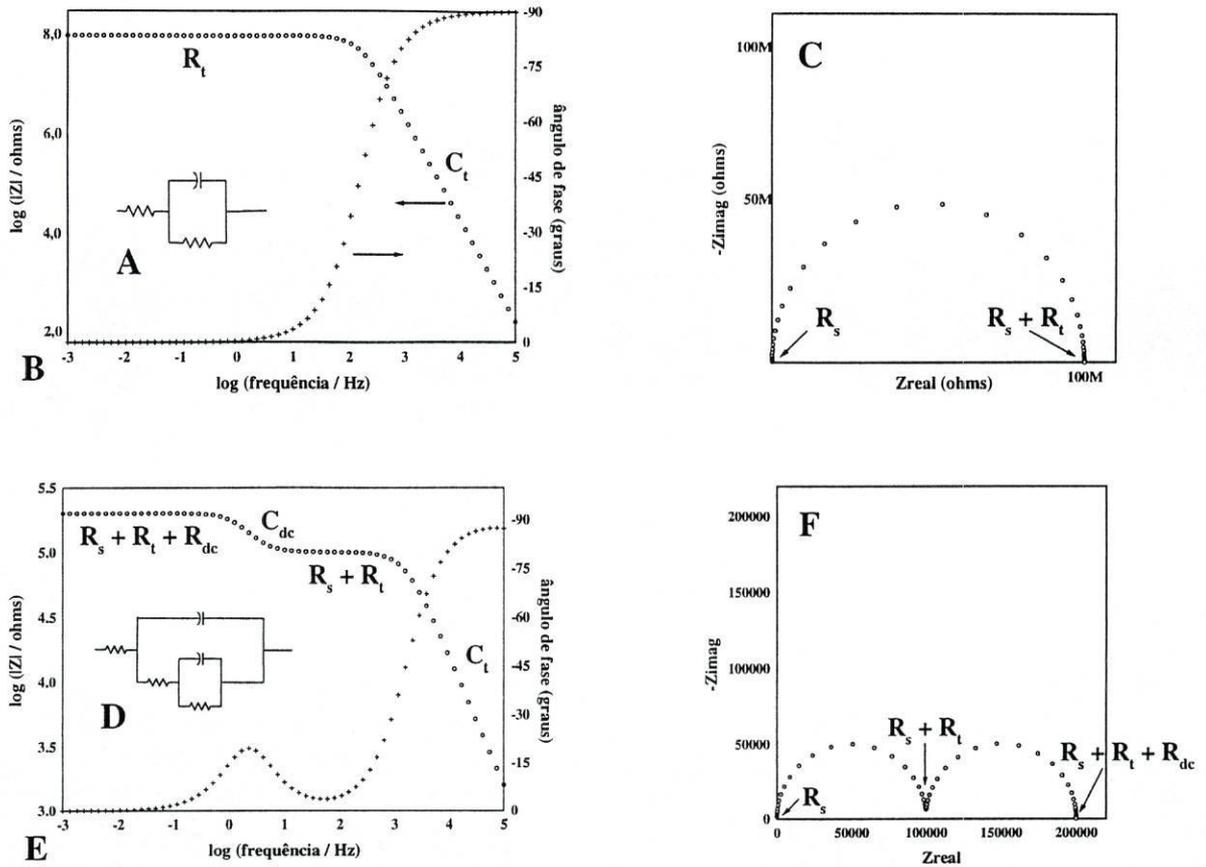


FIGURA 2.9. (A) Circuito equivalente típico para o caso de uma tinta intacta e com boas propriedades protectoras; (B) Diagrama de Bode correspondente ao circuito A com $R_s = 10$, $R_t = 10^8$ ohm, $C_t = 10^{-10}$ F; (C) Diagrama de Nyquist para o mesmo circuito com os mesmos valores; (D) Circuito equivalente mais usado na interpretação de tintas com alguma degradação e onde esteja a ocorrer corrosão na superfície metálica; (E) Diagrama de Bode correspondente ao circuito D com $R_s = 10$, $R_t = 10^8$ ohm, $C_t = 10^{-10}$ F, $R_{dc} = 10^8$ ohm, $C_{dc} = 10^{-6}$ F; (F) Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito B com os mesmos valores que E.

b Resistência da tinta, R_t

Considera-se a resistência da tinta como sendo a resistência à penetração do electrólito ou, mais correctamente, a resistência à penetração do electrólito através de poros e defeitos da tinta. Uma discussão mais completa pode ser encontrada na referência [85].

c Capacidade da tinta, C_t

A capacidade de uma tinta é dada por:

$$C_t = \epsilon \epsilon_0 A / d \quad (2.17.)$$

onde ϵ é a constante dielétrica da tinta, ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8.86 \times 10^{-14} / \text{cm}^{-1}$), A é a área exposta da tinta e d a espessura da película. A variação da capacidade da tinta é um indicador da absorção de água por parte da película: atendendo à expressão 2.17. e sabendo que a constante dielétrica de uma tinta tem valores na ordem de 3-4, enquanto que o valor para a água é cerca de 80, torna-se óbvio que a entrada de água numa película de tinta provoca um aumento da sua capacidade. Um método de determinar a quantidade de água absorvida é usar a fórmula dada por Brasher e Kingsbury:^{65,86}

$$X_v = \log (C_t / C_0) / \log 80 \quad (2.18.)$$

onde X_v é a fracção de volume de água absorvida pela tinta, C_0 é a capacidade da tinta no início da imersão, e 80 é a constante dielétrica da água.

d Capacidade da dupla camada, C_{dc}

O valor da C_{dc} é aceite como uma medida da área sobre a qual a tinta se destacou da superfície metálica, sendo a área delaminada, A_d , dada por:

$$A_d = C_{dc} / C_{dc}^0 \quad (2.19.)$$

onde C_{dc}^0 é a capacidade da dupla camada do substrato metálico sem revestimento, para a mesma área de exposição. Tem sido referido que é mais correcto definir C_{dc} como uma medida da área electroactiva, pois a superfície delaminada poderá ter zonas electroquimicamente distintas, umas activas e outras passivas.⁸⁵

e Resistência à transferência de carga, R_{tc}

Este parâmetro permite determinar a velocidade de corrosão através da aplicação da relação de Stern-Geary:⁸⁷⁻⁹¹

$$i_{corr} = \frac{\text{const.}}{R_{tc}}, \quad \text{const.} = \frac{\beta_a \beta_c}{\ln 10 (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.20.)$$

onde β_a e β_c são os coeficientes de Tafel dos processos anódico e catódico e i_{corr} é a densidade de corrente devida ao processo corrosivo, que pode ser relacionada com a velocidade de corrosão e com a perda de massa de metal.

Normalmente considera-se que, tal como para C_{dc} , R_{tc} diminui com o tempo, dependendo da área delaminada:

$$A_d = R_{tc} / R_{tc}^0 \quad (2.21.)$$

onde R_{tc}^0 é a resistência à transferência de carga do substrato metálico sem revestimento, para a mesma área de exposição. Por vezes a razão R_t / R_{tc} permanece constante, o que indica que a corrosão se deve à difusão das espécies através da tinta e não à delaminação.

f Impedância de Warburg, W

A impedância de Warburg, já foi referido, é usada para modelar casos em que a difusão seja importante. Há situações em que as camadas de difusão podem ser finitas e em vez deste elemento têm sido usados elementos alternativos.

O tratamento dos resultados mais comum é feito ajustando a resposta de um circuito equivalente aos resultados experimentais, através de métodos de ajuste por mínimos quadrados não lineares, recorrendo a programas de computador onde se escolhe os elementos do circuito, a sua disposição e valores iniciais. Outros métodos de análise dos resultados podem ser encontrados nas referências [85,92].

Há parâmetros retirados do Diagrama de Bode que têm sido aplicados para prever a degradação e a corrosão de metais pintados: frequência do ângulo de fase máximo ($f_{\theta_{max}}$), frequência do ponto de inflexão (f_b), ângulo de fase mínimo (θ_{min}) e sua frequência ($f_{\theta_{min}}$), frequência do ponto de inflexão a baixas frequências (f_l), impedância máxima (figura 2.10.). Para uma discussão mais completa consultar por exemplo a referência [85].

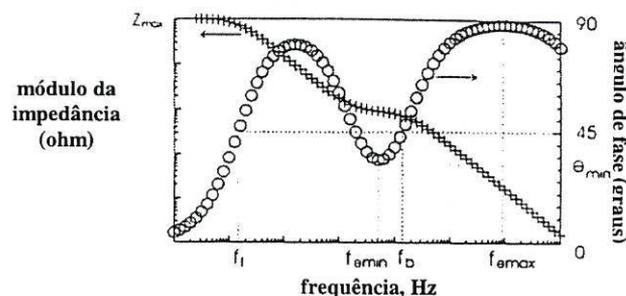


FIGURA 2.10 Diagrama de Bode com parâmetros usados para prever a degradação e corrosão de revestimentos orgânicos aplicados sobre substratos metálicos.⁸⁵

PARTE
EXPERIMENTAL

3

EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo descrevem-se as condições experimentais típicas em que o trabalho foi realizado, e os reagentes, material e instrumentação utilizados na sua execução. Começa-se por descrever o fabrico das formulações e depois os métodos de monitorização da corrosão utilizados.

3.1 FORMULAÇÃO, FABRICO E APLICAÇÃO DAS TINTAS

3.1.1 FORMULAÇÕES

As formulações usadas neste trabalho encontram-se no Apêndice 2 e a caracterização dos constituintes no Apêndice 3. Nesta secção descrevem-se os pormenores mais importantes relativos a cada série de experiências e as características das formulações em causa.

a Para o estudo da influência da resina

Para estudar o desempenho de diferentes resinas de base aquosa, seleccionou-se uma dispersão acrílica, uma dispersão de um estireno-acrilato, uma emulsão de um éster de epóxido e uma emulsão de uma resina alquídica, as quais foram aplicadas a substratos metálicos com um aplicador em espiral. As emulsões foram aplicadas na forma em que foram recebidas e as dispersões foram aplicadas após a adição de alguns aditivos necessários para se conseguir um filme contínuo sem defeitos, segundo a mistura seguinte:

Resina	100 partes
Coalescente (butilglicol)	5 partes
Antiespuma (Agitan 260)	1 parte
Inibidor de <i>Flash-Rust</i> (solução de NaNO_2 a 15 %)	5 partes

b Tintas fabricadas com as resinas em estudo

A fim de comparar o comportamento das resinas com os de tintas nelas baseadas, fabricaram-se formulações segundo recomendações dos fabricantes: tinta acrílica, tinta estireno-acrílica, tinta alquídica e tinta de éster de epóxido, que estão descritas no apêndice 2.

c Para o estudo da influência da CVP

Para estudar a influência da concentração volúmica de pigmentos, fabricaram-se duas tintas baseadas na formulação da tinta acrílica, uma com CVP = 10 % e outra com CVP = 50 %, onde a proporção em volume entre os pigmentos foi mantida inalterada. Da mistura conveniente entre as duas tintas preparou-se uma série com CVP entre 10 e 50 com intervalos de 5 %: CVP10, CVP15, CVP20, CVP25, CVP30, CVP35, CVP40, CVP45, CVP50.

d Para o estudo da influência de pigmentos inertes

A fim de se observar a influência dos pigmentos inertes, a formulação acrílica foi modificada e fabricaram-se três tintas com CVP = 25 %, cada uma com um dos seguintes pigmentos: óxido de ferro, talco e barite; da mistura entre as três obteve-se uma série de tintas com proporções volúmicas variáveis dos diferentes pigmentos: 100; 50/50; 33/33/33 (em %).

e Para o estudo da influência de pigmentos anticorrosivos

Para conhecer a acção anticorrosiva de pigmentos anticorrosivos não tóxicos que se apresentam como alternativas aos pigmentos tradicionais, fabricaram-se tintas com CVP = 25 % e 45 % sólidos (em massa), baseadas na formulação da tinta acrílica; as proporções em volume entre os pigmentos inertes foi mantida constante. Apresenta-se na tabela 3.1 os pigmentos testados e as respectivas quantidades; a escolha destas baseou-se nos valores recomendados pelos fabricantes da matéria-prima tendo-se para cada caso testado acima e abaixo das quantidades recomendadas.

TABELA 3.1 – Pigmentos anticorrosivos testados e respectivas quantidades.

Pigmento	Quantidade	Tinta
Fosfato de Zinco	6	FZA6
	9	FZA9
	12	FZA12
Sílica Permutadora de Ca ²⁺	3	SP3
	5	SP5
	7	SP7
Fosfossilicato de Ca, Sr, Zn	2	FS2
	4	FS4
	6	FS6
	10	FS10

f Para o estudo da influência de aditivos

No decurso do trabalho observou-se que a resistência das tintas era pequena, contrastando com os valores apresentados pelas resinas, sem pigmento. Para verificar a influência de alguns aditivos nas diferenças observadas, prepararam-se misturas com a tinta FS6 e diferentes quantidades do dispersante e do espessante usados na formulação acrílica (1 %, 5 % e 10 % em massa).

g Tintas de base solvente e sistemas de pintura

Além dos estudos onde se avaliou a influência de diversos constituintes na acção anticorrosiva, efectuaram-se testes com primários de base solvente e com sistemas de pintura compostos por um primário aquoso e uma tinta de acabamento aquosa.

i Tintas de base solvente. Para comparar os resultados com tintas de base solvente, usaram-se tintas fabricadas na Fábrica de Tintas 2000 Lda: um primário alquídico com pigmento anticorrosivo e um primário alquídico sem pigmentos activos.

ii Sistemas de pintura aquosos. A maior parte das formulações estudadas foram primários, tintas que são fabricadas com o objectivo de serem integradas num sistema de pintura primário + acabamento. Para estudar o desempenho dos primários nestas condições, testou-se um primário sem pigmento anticorrosivo (CVP25) e um primário com pigmento anticorrosivo (FZ6) combinados com um acabamento alquídico aquoso (ACAB) cuja formulação se encontra no apêndice 2.

3.1.2 FABRICO DAS TINTAS

As tintas foram fabricadas em duas fases: dispersão do pigmento e acabamento. A dispersão dos pigmentos foi feita num dispersor com hélice durante 20 minutos com velocidade periférica de 5-8 ms^{-1} ; com algumas tintas o tempo de dispersão teve de ser estendido. A dispersão foi feita com os pigmentos, água e dispersantes, mas no caso das resinas alquídicas e do éster de epoxi uma parte da resina foi adicionada logo no início. O acabamento procedeu-se com a adição da pasta de pigmentos à resina e adição dos restantes componentes após o que se deixou a mistura a baixa rotação (ca. 3 ms^{-1}) durante 10-15 minutos.

3.1.3. APLICAÇÃO DAS TINTAS

As tintas foram aplicadas por projecção convencional de ar comprimido após diluição à viscosidade adequada, e deixadas a secar em ambiente controlado (60 % HR; 20 °C). As resinas foram aplicadas com um aplicador em espiral e deixadas secar da mesma forma.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA

3.2.1 MATERIAL E REAGENTES UTILIZADOS

a Células electroquímicas

As células utilizadas consistiram numa configuração comum de três eléctrodos: eléctrodo de trabalho, de referência e auxiliar.

i Eléctrodo de trabalho. O eléctrodo de trabalho foi fabricado colando sobre os painéis pintados, cilindros de polimetacrilato de metilo, de 7 cm de altura e 36 mm de diâmetro que delimitaram uma área de 10,2 cm^2 (área que ficou exposta ao electrólito). Os cilindros foram colados com adesivo epoxídico a dois componentes de endurecimento rápido (Araldite® Rapid da empresa Ciba-Geigy) e aguardou-se um mínimo de 24 horas antes da utilização das células de modo a garantir completa secagem e endurecimento e evitar qualquer efeito dos solventes da cola. O contacto eléctrico entre o eléctrodo de trabalho e o instrumento de medição, foi feito por um fio de cobre multifilar de 10 cm de comprimento, soldado a um dos cantos do painel com solda de estanho comum.

- **Substrato metálico.** O substrato metálico usado foi aço laminado a frio; para garantir a uniformidade do substrato usou-se painéis padronizados Q-Panel S-46 (Q-Panel Company,

Cleveland, Ohio, EUA). Não se fez qualquer controlo de recepção ou verificação das especificações presentes na ficha técnica entregue. Na tabela 3.2 apresentam-se algumas das características do painel, segundo informação do fabricante.

TABELA 3.2 – Características dos painéis de ensaio Q-Panel S-46

Material	Aço laminado a frio, SAE 1010, baixo carbono
Dimensões (mm)	152 x 102 x 0.8
Tratamento da superfície	Uma das faces limada
Especificação ASTM	D609, Type 2 A366
Fed. Paint Std.	Nº 141, método 2011
Fed. Steel Spec.	QQ-S-698
Dureza Rokwell	B60-B70
Resistência à tensão (psi)	54000
Composição (%)	Mn (0.30-0.60) C (0.08-0.13) P (0.04) S (0.050)

- **Tintas.** As tintas foram deixadas secar no mínimo 7 dias. Em muitos dos casos deixou-se passar cerca de um mês de modo que a secagem e endurecimento terminassem (polimerização e rearranjos internos). A espessura da película seca, foi medida próxima do momento em que a construção da célula teria lugar com cerca de 10 medições na área a ser exposta com o aparelho Positector 2000 (Köln Automation, Colónia, Alemanha), o qual tem uma precisão de 1 μm .

ii Eléctrodo de referência

Usou-se um eléctrodo de Ag/AgCl, NaCl 1mol dm⁻³ Metrohm QE 6.0724.140. A solução de NaCl 1mol dm⁻³ foi frequentemente substituída por solução de igual molaridade. O potencial do eléctrodo de referência foi por várias vezes medido contra outros eléctrodos de referência e multímetros digitais a fim de verificar o seu valor.

iii Eléctrodo auxiliar

Rede de platina com 2 x 1 cm.

iv Disposição dos eléctrodos

Os cilindros do eléctrodo de trabalho foram cheios com a solução de electrólito e os eléctrodos de referência e auxiliar, colocados lado a lado, no centro do cilindro a uma distância média da superfície do eléctrodo de trabalho de 3 a 4 cm. A rede de platina devido à concepção do eléctrodo auxiliar estava disposta perpendicularmente à superfície do painel pintado. O volume da solução usada em cada célula variou entre 50 e 60 cm⁻³.

- b** **solução de electrólito.** A solução de exposição usada foi NaCl 3 % preparada com água desionizada e NaCl p.a. da Merck.

3.2.2 INSTRUMENTAÇÃO

As medições foram feitas sob controlo potencioestático usando um analisador das respostas em frequência Autolab FRA2 acoplado a um potencioestato/galvanostato Autolab PGSTAT 20 ambos da Eco Chemie, que estavam ligados à célula electroquímica. O controlo da medição e o registo dos dados foi efectuada por um computador com o programa FRA 2.3 fornecido pelo fabricante do sistema de medida.

Para minimizar o ruído, as células electroquímicas foram colocadas, durante as medições, numa gaiola de Faraday de alumínio (50x50x75 cm), e os cabos de ligação entre a célula e a instrumentação de medição estavam protegidos por um cabo blindado.

Para verificar o comportamento do sistema de medição procedeu-se, por várias vezes no decurso do trabalho, à realização do diagnóstico interno da instrumentação, que consiste numa rotina do programa de computador da Eco Chemie que controla o sistema Autolab, estando este ligado a uma *dummy cell*.

3.2.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TÍPICAS USADAS

Seguidamente são descritas as condições experimentais típicas utilizadas na medição da impedância; subseqüentemente apenas serão referidas no texto condições diferentes destas.

a **Medições da impedância nos primeiros minutos de imersão**

As medições nos primeiros minutos de imersão foram feitas entre 100 KHz e 1 Hz com cinco pontos por década distribuídos logaritmicamente, durando cerca de um minuto. O reduzido tempo de medição e o facto da tinta estar ainda intacta garantiam que não houvesse polarização do eléctrodo. Executou-se uma medição por minuto nos primeiros vinte minutos de imersão e depois de cinco em cinco minutos até ao fim da primeira hora.

b **Medições da impedância após 3 dias de imersão**

Foram executadas entre 100 KHz e 10 mHz com sete pontos por década distribuídos logaritmicamente, durando cerca de 90 minutos e esperando-se 10 a 15 minutos pela estabilização do potencial de circuito aberto.

c Medições da impedância após uma semana de imersão

Foram executadas entre 100 KHz e 0,1 Hz com sete pontos por década distribuídos logaritmicamente, durando cerca de 15 minutos e esperando-se pela estabilização do potencial de circuito aberto.

d Medições da impedância em outros tempos de imersão

Em certos casos efectuaram-se medições ao fim de 1 dia, 2 semanas e um mês de exposição. As condições experimentais foram idênticas às apresentadas atrás embora algumas medições tenham sido efectuadas até à frequência de 1 mHz, durando cerca de 12 horas.

Fizeram-se 2-3 ensaios replicantes para cada amostra; sempre que se verificou grandes diferenças nos resultados, ou em casos de dúvida ou quando surgiram problemas, efectuaram-se mais medições. Em todos os casos, as medições foram feitas à temperatura ambiente com a solução em repouso e registou-se o potencial de circuito aberto assim como o aspecto da superfície da película. No fim do período de exposição retirou-se parte da película a fim de observar o grau de corrosão da superfície metálica.

3.2.4. TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados experimentais obtidos, são apresentados na forma de diagramas de Bode e de Nyquist. Os ficheiros dos resultados foram convertidos para ASCII e depois manipulados graficamente no programa Microcal™ Origin™ versão 5.0 (1991-1997, MicroCal Software Inc, Northampton, MA, EUA). Tentativas de simulações e ajustes das respostas de vários circuitos equivalentes propostos, aos resultados experimentais, foram executados com o programa do Dr. B. A. Boukamp, EQUIVCRT versão 4.55 (1985-1993, Universidade de Twente, Holanda).

3.3 CORROSÃO ACELERADA EM CABINA DE NEVOEIRO SALINO**3.3.1 MATERIAL E INSTRUMENTAÇÃO**

A cabina usada consistiu numa câmara para acondicionar as amostras, com um reservatório para a solução, uma resistência associada a um termóstato para manter a temperatura seleccionada, e um sistema de ar comprimido usado para a vaporização da

solução. A solução de NaCl 5 % foi preparada com água da rede pública e com cloreto de sódio comercial.

3.3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As tintas usadas no estudo da influência dos diversos constituintes foram aplicadas como descrito em 3.1.3. Para as restantes tintas, preferiu-se a aplicação à trincha para melhor simular as condições de serviço. As tintas secaram durante 7 dias a 20 °C e 60 % HR, no fim dos quais se mediu a espessura da película seca e se iniciou o ensaio. Antes da introdução das amostras na cabina, cortou-se a película na forma de x em metade do painel até se expor a superfície metálica. Este procedimento é usado para acelerar a corrosão no caso de tintas muito protectoras e para simular defeitos.

3.3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Seguiram-se as disposições da norma ASTM que rege este procedimento.⁹³ As amostras foram colocadas na cabina onde uma solução a 5% de NaCl foi vaporizada e o interior mantido a uma temperatura de 35 °C. O ensaio teve a duração de 7 dias (168 horas) sendo interrompido 2 dias devido aos fins-de-semana. No caso dos sistemas (primário + acabamento) o ensaio prolongou-se até perfazer 21 dias (504 horas) de corrosão acelerada. A localização das amostras no interior da cabina foi mudada aleatoriamente cada 24 horas.

3.3.4. OBSERVAÇÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

As amostras foram avaliadas periodicamente por observação macroscópica, com a ajuda de uma lupa. Observou-se o aspecto geral de cada painel e, em mais pormenor, o empolamento da película e o óxido na superfície. No final do ensaio, retirou-se parte da película e observou-se a corrosão na superfície metálica.

A observação do empolamento seguiu as disposições na norma ASTM D 714.⁹⁴ Esta norma contém fotografias que mostram diversos tamanhos de bolhas, desde o nº 2 (bolhas com cerca de 1 cm de comprimento) até ao número 8 (bolhas com menos de 1 mm de diâmetro); o número 10 refere-se aos casos onde não se observa qualquer empolamento. Para cada tamanho de bolha a norma apresenta 4 fotografias correspondentes a diferentes densidades das bolhas: F (*few*), M (*medium*), MD (*medium dense*) e D (*dense*). Os resultados são apresentados com um algarismo que representa o tamanho das bolhas e uma letra representando a sua frequência. Para os casos onde existam diferentes tamanhos e diferentes densidades apresentam-se entre parênteses os valores para o segundo tipo de bolhas mais

frequente. Optou-se por não complicar a apresentação dos resultados pelo que não se faz qualquer referência à forma das bolhas, se estas são ou não salientes e o padrão de distribuição das bolhas pela placa.

A corrosão tanto na superfície da tinta como na placa metálica foi avaliada em termos da área corroída expressa em percentagem da área total e baseou-se no disposto na norma ASTM D 610.⁹⁵ Atribui-se o valor 10 para corrosão igual ou inferior a 0,01% e 1 para 50%. Os restantes valores são 9 (< 0,03 %), 8 (< 0,1 %), 7 (< 0,3 %), 6 (< 1 %), 5 (< 3 %), 4 (< 10 %), 3 (< 1/6), 2 (< 1/3) e 0 (100 %). Pela evidente dificuldade em distinguir certos valores de áreas não se atribuem os valores 7, 8 e 9. O valor 10 é, no entanto, utilizado para distinguir algumas situações que francamente se destaquem das restantes, onde aparentemente não se observa corrosão. Os produtos de corrosão observados na superfície da tinta podem não ter relação directa com a corrosão na superfície metálica pois há tintas onde é mais fácil o óxido ficar retido e acumulado que noutras; a coloração clara ou escura da tinta pode também iludir as observações; outro aspecto importante é a cor dos óxidos e a espessura da camada. Estes factores não são, no entanto, contemplados nos resultados. A preparação dos painéis para a observação da corrosão na superfície metálica, requer bastante cuidado quando se retira a tinta de modo a evitar que óxidos não aderentes ou pouco aderentes sejam retirados (limpos ou lavados) falseando os resultados.

Esta descrição das normas seguidas na observação dos painéis revela que não se consegue evitar completamente a subjectividade dos resultados. Tanto a avaliação de áreas, como a comparação de imagens, variam com o sujeito que as executa, com a sua experiência e tendências que possa ter. No entanto, como foram efectuadas todas pela mesma pessoa, parte da subjectividade é ultrapassada, pelo menos enquanto se compararem os painéis entre si e não com resultados de outra fonte.

ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos no estudo do comportamento das formulações de base aquosa aplicadas em substratos ferrosos por espectroscopia de impedância electroquímica. A figura 4.1 resume a sequência seguida na apresentação dos resultados: começa-se por estudar algumas das resinas mais importantes para sistemas anticorrosivos de base aquosa e de seguida comparam-se os resultados com tintas feitas com essas resinas. A seguir apresentam-se os resultados da avaliação da influência de diversos componentes de uma formulação nas suas propriedades anticorrosivas: concentração volúmica de pigmentos, pigmentos inertes, pigmentos anticorrosivos e aditivos. Por fim compara-se o comportamento de algumas dessas tintas com primários de base solvente e quando integradas num sistema de pintura (primário + acabamento).

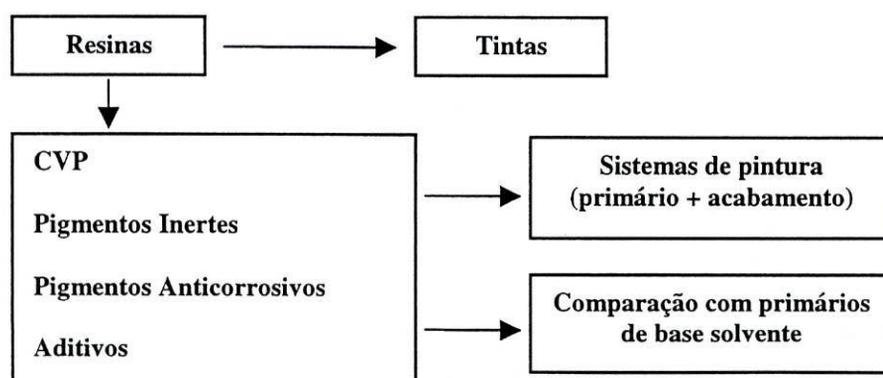


FIGURA 4.1. Sequência da apresentação dos resultados.

4.1 RESINAS DE BASE AQUOSA PARA TINTAS ANTICORROSIVAS

O principal constituinte de uma tinta, responsável pelas suas propriedades principais, como sejam a aderência ao substrato, propriedades barreira e resistência mecânica e química, é a resina, pelo que se iniciou o trabalho com a avaliação do desempenho de algumas das resinas mais representativas para sistemas anticorrosivos de base aquosa: dispersões acrílicas e de estireno-acrilatos e emulsões de resinas alquídicas e de ésteres de epóxidos. A avaliação do desempenho foi feito através de medições da impedância de substratos ferrosos revestidos por essas resinas nos primeiros minutos de imersão e após 3 dias de imersão.

Quando uma tinta fica exposta a um electrólito, a sua capacidade eléctrica aumenta devido à absorção de água por parte da película⁶⁴⁻⁶⁶ e a resistência diminui devido à penetração do electrólito nos poros e locais mais acessíveis da tinta^{63,85}.

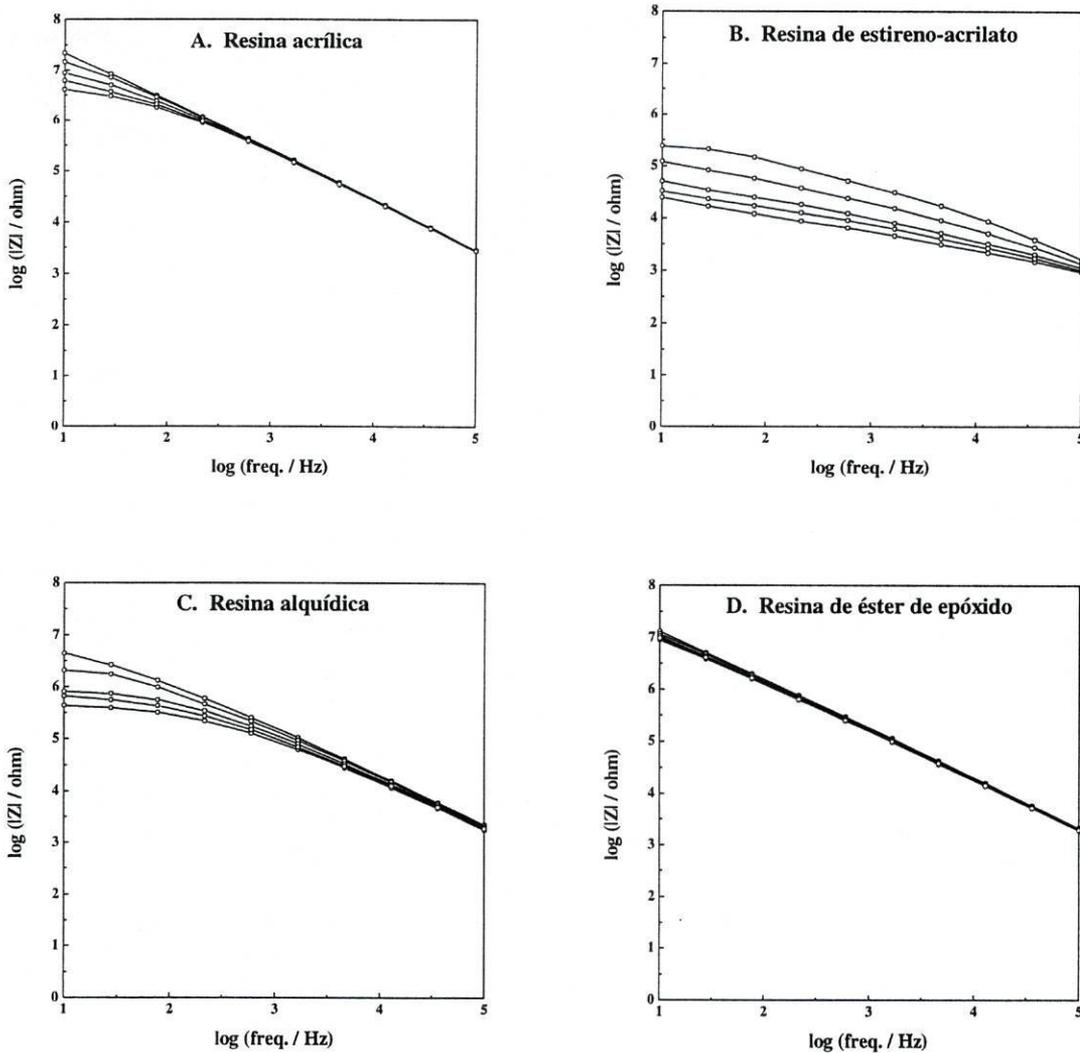


FIGURA 4.2. Espectros de impedância para os primeiros 20 minutos de imersão das resinas testadas. Em cada gráfico as curvas correspondem a (respectivamente da superior para a inferior): 1, 5, 10, 15 e 20 minutos de imersão.

Os valores iniciais e a velocidade das variações da capacidade e da resistência da tinta com o tempo de exposição, são indicadores das propriedades protectoras de um revestimento e este revelará um poder protector tanto maior quanto maior for a resistência do filme, menor for a sua capacidade e quanto menos esses valores variarem com o tempo de exposição. As representações da impedância nos primeiros momentos de imersão dependem dos dois parâmetros referidos e podem por isso ser usados na avaliação e comparação das propriedades de diferentes revestimentos.

Apresentam-se na figura 4.2 os espectros de impedância das resinas nos primeiros momentos de imersão, os quais mostram que a resina de éster de epóxido apresentou um comportamento capacitivo durante o período de medição, tendo a capacidade diminuído lentamente; a dispersão acrílica apresentou uma evolução similar, embora revelando um comportamento resistivo nos minutos finais do período de medição. Este comportamento resistivo é mais evidente na resina alquídica e fortemente pronunciado para a resina de estireno-acrilato, a qual apresentou os valores de impedância mais baixos juntamente com a variação mais rápida desses valores com o tempo de exposição. Mediante estes resultados pode estabelecer-se um ordem para o desempenho das resinas (da melhor para a pior): emulsão de éster de epóxido > dispersão acrílica > emulsão alquídica > dispersão de estireno-acrilato.

Todavia, nos primeiros momentos de imersão, os sistemas não estão em equilíbrio, pelo que quaisquer conclusões retiradas a partir de medições efectuadas nesse período, devem ser feitas com cuidado e tidas apenas como indicadores. As medições efectuadas ao fim de três dias de imersão, quando os sistemas já estão em equilíbrio com o ambiente de exposição, mostram dois tipos de comportamento distintos (figura 4.3): as emulsões, o éster de epóxido e a resina alquídica, apresentam um comportamento capacitivo a frequências mais altas e um comportamento resistivo a baixas frequências, ambos atribuídos à tinta. As dispersões, por seu lado, apresentam um comportamento resistivo a frequências mais elevadas, que se atribui à tinta, e um comportamento capacitivo nas frequências mais baixas, devido aos fenómenos que ocorrem na superfície metálica, não sendo detectado o sinal devido à capacidade da tinta.

Ao fim de três dias de exposição, considerando os valores de resistência da tinta e os valores da impedância máxima a baixas frequências, pode estabelecer-se uma nova ordem de desempenho para as resinas (da melhor para a pior): emulsão de éster de epóxido > emulsão de resina alquídica > dispersão acrílica > dispersão de um estireno-acrilato, mostrando que as emulsões apresentam melhor comportamento relativamente às dispersões.

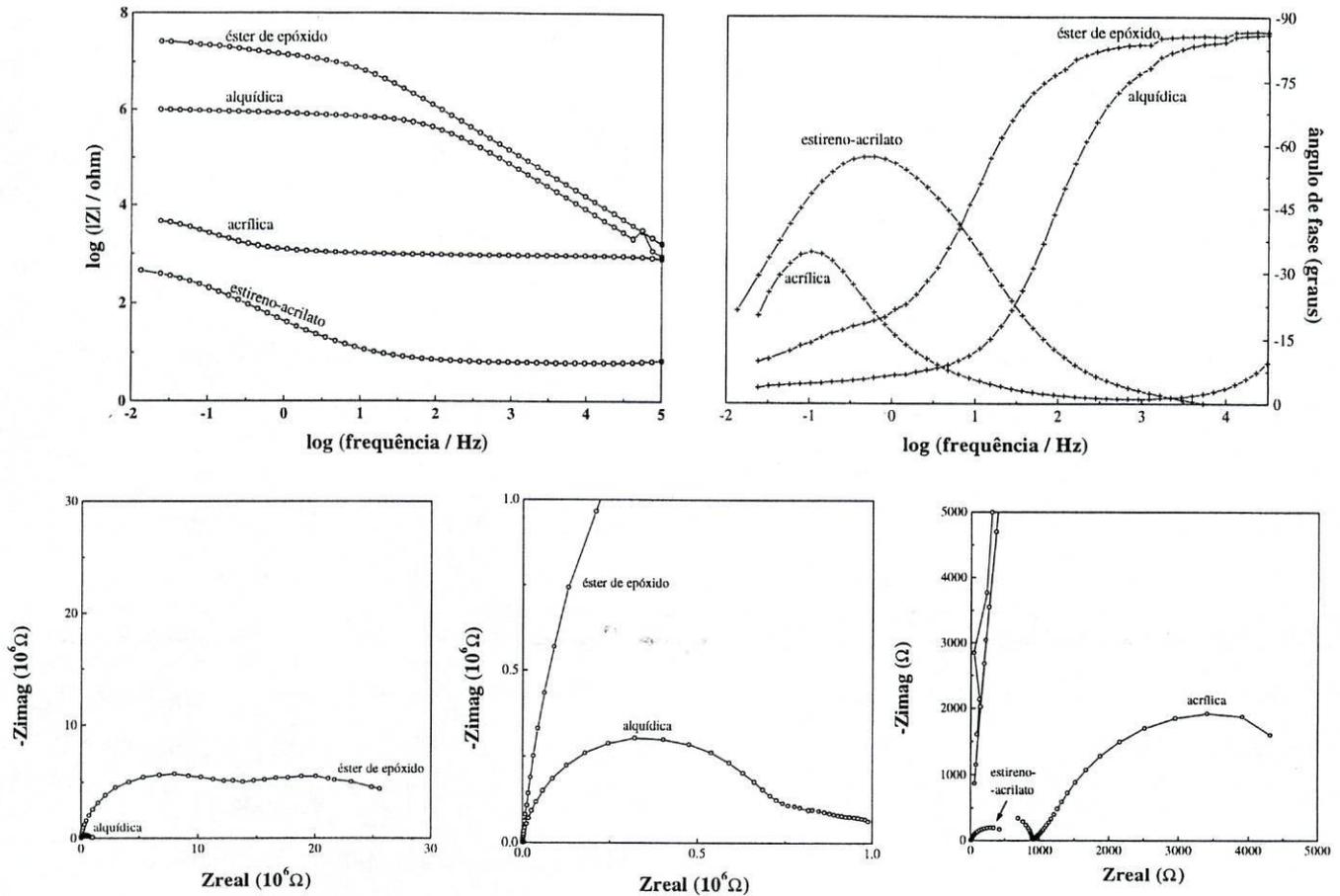


FIGURA 4.3. Diagramas de Bode e Nyquist para as resinas estudadas após um período de imersão de 3 dias.

4.2 TINTAS FABRICADAS COM AS RESINAS EM ESTUDO

A fim de comparar o comportamento das resinas com os de tintas baseadas nessas resinas, fabricaram-se tintas segundo formulações recomendadas pelos fabricantes e efectuaram-se os mesmos ensaios de impedância. Na figura 4.4 apresentam-se os espectros de impedância obtidos nos primeiros minutos de imersão e na figura 4.5. apresentam-se os Diagramas de Bode e Nyquist da impedância medida após um período de exposição de três dias.

Verifica-se que, logo nos primeiros minutos de exposição, as tintas apresentam uma variação rápida nos valores da impedância medidos, com a tinta alquídica a mostrar a variação menor e um comportamento capacitivo ao longo do período de medição. Por outro lado, a tinta acrílica apresentou a variação mais rápida, desde um comportamento capacitivo no primeiro minuto de imersão, até um comportamento resistivo, de tal modo, que aos dez

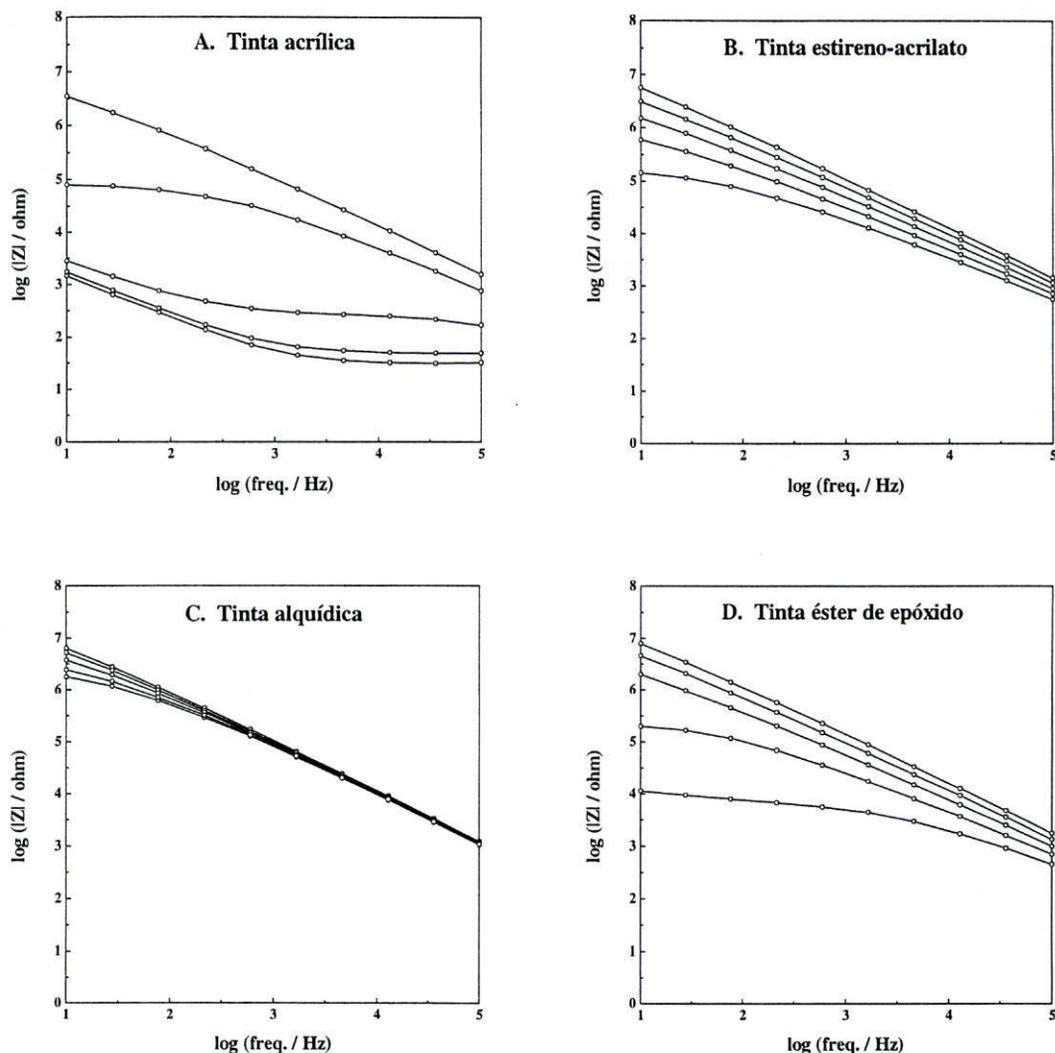


FIGURA 4.4. Espectros de impedância para os primeiros 20 minutos de imersão das tintas testadas. Em cada gráfico as curvas correspondem a (respectivamente da superior para a inferior): 1, 5, 10, 15 e 20 minutos de imersão.

minutos de imersão já não era possível detectar o sinal devido à capacidade da tinta. As outras tintas apresentam comportamentos intermédios relativamente a esses dois extremos.

Ao fim de três dias de imersão observa-se que apenas a tinta alquídica apresenta um comportamento capacitivo a altas frequências até o valor da impedância estabilizar num patamar para frequências mais baixas, o qual é o sinal devido à resistência da tinta. As tintas acrílica e éster de epóxido apresentam curvas de impedância em função da frequência semelhantes, com um comportamento resistivo que a baixas frequências adquire um carácter capacitivo devido aos processos que ocorrem na superfície metálica. A tinta estireno-acrílica mostra algum carácter capacitivo na parte do espectro a mais altas frequências ($\log 4.5 < f < \log 5$) que se atribui à tinta, como pode ser confirmado no diagrama de Nyquist de menor

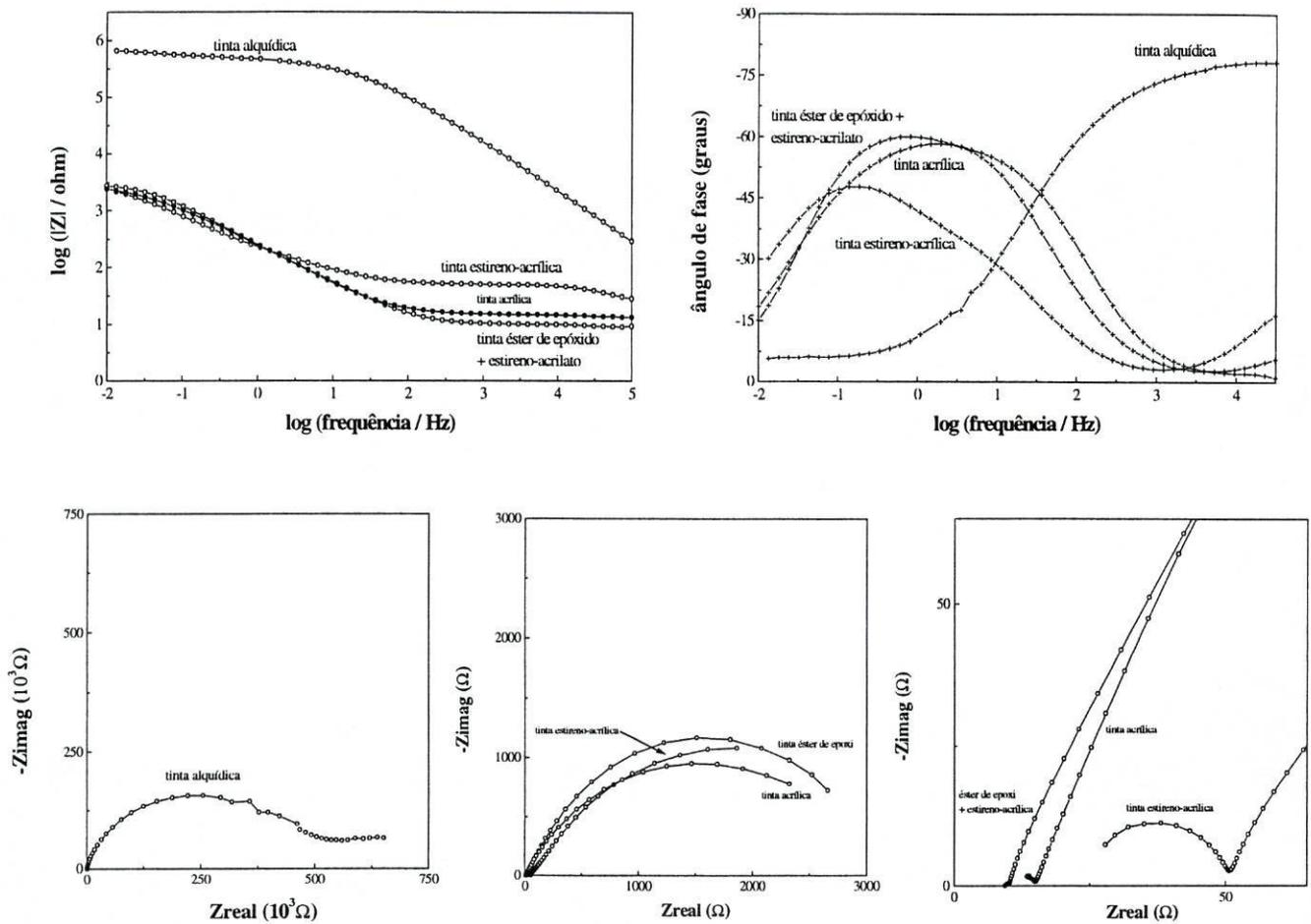


FIGURA 4.5. Diagramas de Bode e Nyquist para as tintas fabricadas com as resinas estudadas, após um período de imersão de 3 dias.

escala; a partir daí comporta-se de forma semelhante às resinas anteriores, com a excepção de apresentar um valor superior para a resistência da tinta. Estabelecendo uma ordem para o desempenho das tintas, usando como critérios de avaliação, o valor da resistência da tinta mais elevado e o maior valor da impedância a menores frequências, tem-se (da melhor para a pior): tinta alquídica \gg tinta estireno-acrílica $>$ tinta acrílica $>$ tinta de éster de epóxido.

Comparando os resultados obtidos para cada tinta com os das respectivas resinas, verifica-se que a tinta alquídica e a estireno-acrílica apresentam desempenhos anticorrosivos semelhantes ou ligeiramente superiores aos das suas resinas, enquanto que as outras duas tintas apresentam resultados bastante inferiores, principalmente no caso do éster de epóxido. O mau desempenho desta tinta pode ser explicado pelo facto de ser um sistema misto: a formulação proposta pelo fabricante inclui, além do éster de epóxido, um estireno-acrilato com o objectivo de reduzir o tempo de secagem da tinta, mas que, nas condições do ensaio, poderá diminuir a função protectora da tinta.

Estas observações sugerem que os constituintes da tinta, presentes com o objectivo de melhorarem as características da película, podem, no entanto, ter efeitos prejudiciais, pelo que a formulação deverá ser feita cuidadosamente, tendo em atenção os diversos constituintes e possíveis interacções entre eles.

A fim de se verificar a influência de diversos componentes de uma tinta nas suas propriedades anticorrosivas, escolheu-se a formulação baseada na resina acrílica, a qual foi sucessivamente modificada no sentido de se estudar a influência da concentração volúmica de pigmentos, tipo de pigmentos inertes e tipo de pigmentos anticorrosivos.

4.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO VOLÚMICA DE PIGMENTOS

O primeiro parâmetro estudado foi a razão entre a quantidade de pigmentos inorgânicos e a quantidade de polímero, presentes na tinta seca; o quociente entre o volume de pigmentos e o volume da tinta (que corresponde à soma do volume dos pigmentos com o volume da parte polimérica) designa-se por concentração volúmica de pigmentos (CVP) e pode ser relacionado com muitas das características apresentadas por uma tinta, sendo a permeabilidade a mais importante no que respeita às propriedades de protecção anticorrosiva.

A formulação da tinta acrílica foi modificada de modo a não conter pigmentos anticorrosivos, sendo o seu volume ocupado por uma quantidade adicional de pigmentos inertes. Esta formulação foi ainda modificada de forma a prepararem-se tintas com diferentes concentrações volúmicas de pigmento que, após aplicação nos painéis de aço, foram sujeitas às mesmas condições de ensaio que as tintas das secções anteriores. A figura 4.6 mostra os espectros de impedância obtidos nos momentos iniciais da imersão e os espectros da impedância medida aos três dias de imersão encontram-se na figura 4.7..

Os resultados obtidos mostram que a resistência da tinta diminui continuamente com o aumento da quantidade de pigmentos presente, o que não era esperado, pois geralmente verifica-se que a adição de pigmentos faz aumentar as propriedades barreira de uma tinta. Na secção 1.1.1 mostrou-se a influência da CVP nas propriedades barreira de uma tinta e referiu-se que estas melhoram com a adição de pigmentos até se atingir a concentração volúmica de pigmentos crítica, a partir da qual, a tinta torna-se porosa e perde as suas características barreira. Uma possível explicação para os resultados obtidos pode estar relacionada com alguns dos constituintes usados, em particular aditivos hidrofílicos, que aumentam a sensibilidade da película à água, ou aditivos tensioactivos que podem revestir os pigmentos e/ou as partículas de polímero dificultando a adesão entre eles; na secção 4.6 apresentam-se resultados de experiências efectuadas no sentido de testar esta hipótese.

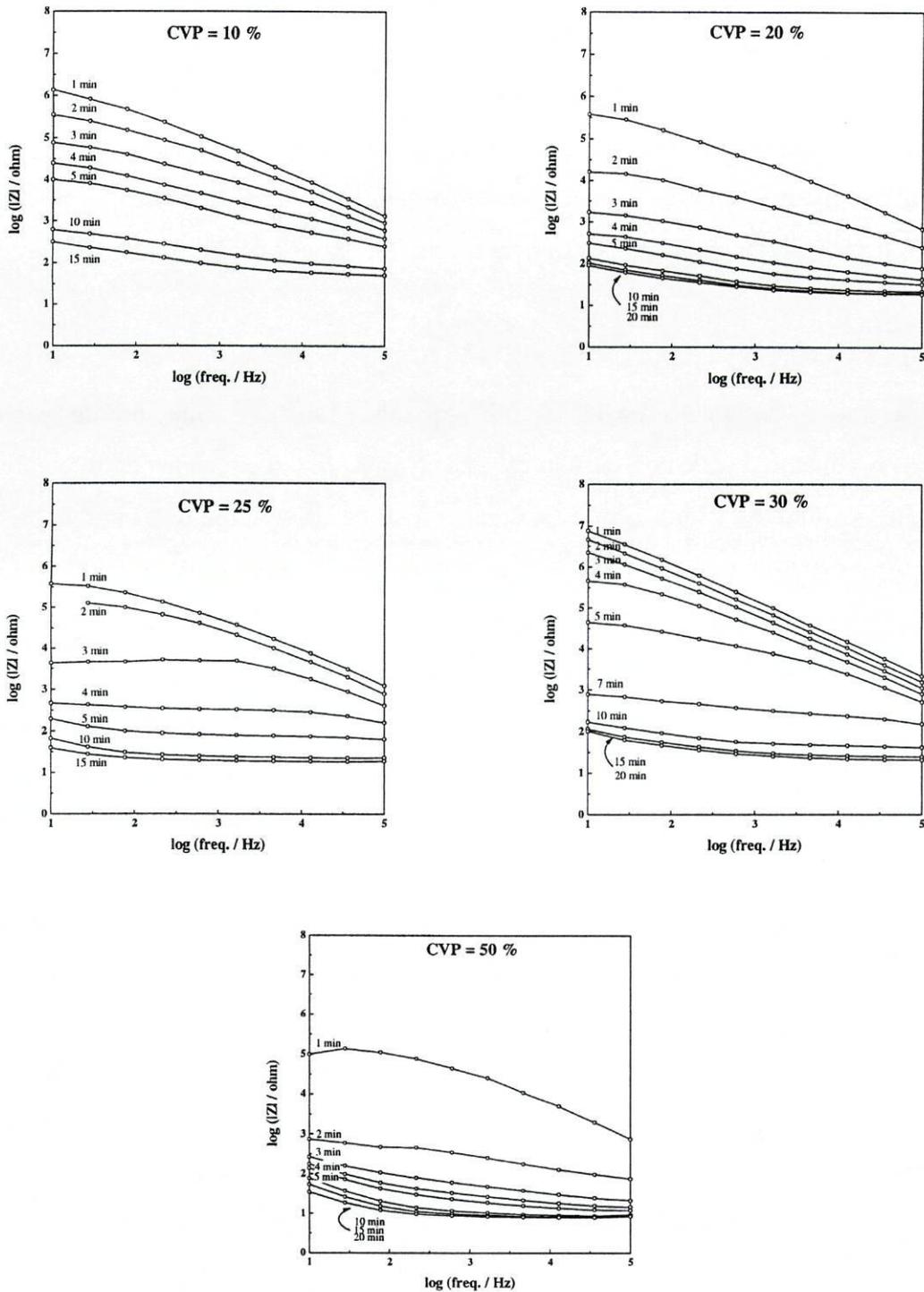


FIGURA 4.6. Espectros de impedância para os primeiros 20 minutos de imersão de tintas com diferentes valores de CVP: 10 %, 20 %, 25 %, 30 % e 50 %.

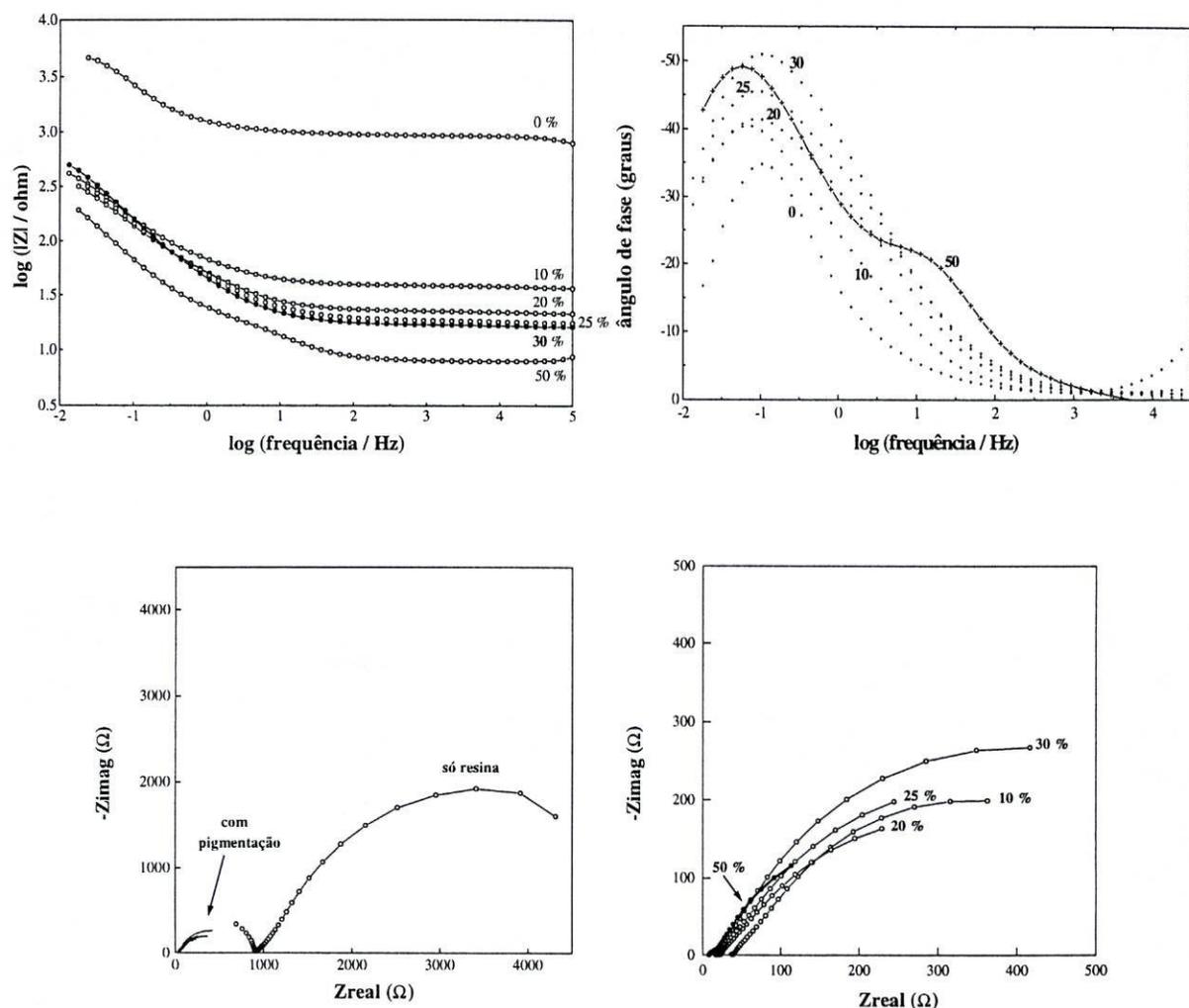


FIGURA 4.7. Diagramas de Bode e Nyquist para a formulação acrílica modificada, com diferentes valores de concentração volúmica de pigmentos: 0 %, 10 %, 20 %, 25 %, 30 %, 50 %, após um período de imersão de 3 dias.

A interpretação dos resultados apresentada nesta secção, para as tintas com diferentes CVP, baseia-se nos valores da resistência da tinta; na secção 4.5 apresentam-se os valores para a capacidade devida ao processo corrosivo e para valores da impedância total medida a 0,1 Hz, que são parâmetros mais adequados para monitorizar a corrosão e as propriedades anticorrosivas de uma tinta. Atendendo a esses valores já se obtém uma evolução das propriedades das tintas com a CVP de acordo com o que se esperava: um ligeiro aumento das propriedades anticorrosivas com o aumento da CVP e a partir de um certo valor, uma queda abrupta dessas propriedades.

4.4 INFLUÊNCIA DOS PIGMENTOS INERTES

A par da CVP, outro aspecto importante no uso de pigmentos é a sua composição química, a forma da partícula e a distribuição granulométrica. Nesta secção avalia-se a influência dos pigmentos inertes (pigmentos opacificantes e cargas) presentes na formulação.

A formulação foi modificada de modo a que, mantendo constante a CVP, se fabricassem tintas com um único pigmento e com proporções variáveis, em volume, de cada um deles. Escolheu-se o valor de CVP = 25 % por ser o valor que mais aparece referido nos boletins técnicos relativos a este tipo de tintas, e por ser o valor da formulação de partida recomendada pelo fabricante. Os três pigmentos avaliados, óxido de ferro sintético, talco e barite, são considerados inertes, na medida em que não se espera qualquer interacção no seio da tinta líquida, nem qualquer acção directa no que respeita ao processo corrosivo.

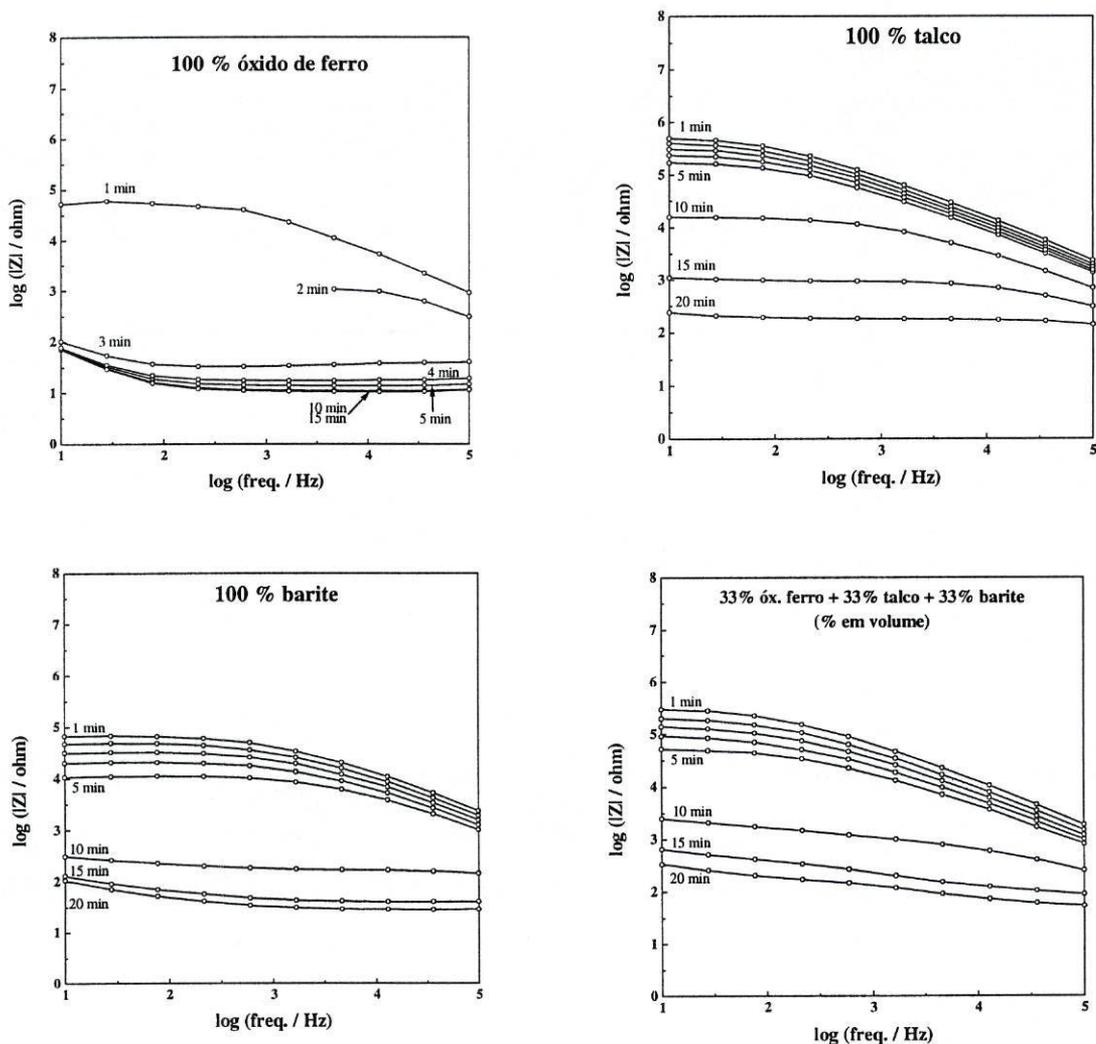


FIGURA 4.8. Espectros de impedância para os primeiros 20 minutos de imersão das tintas constituídas por diferentes quantidades de pigmentos inertes.

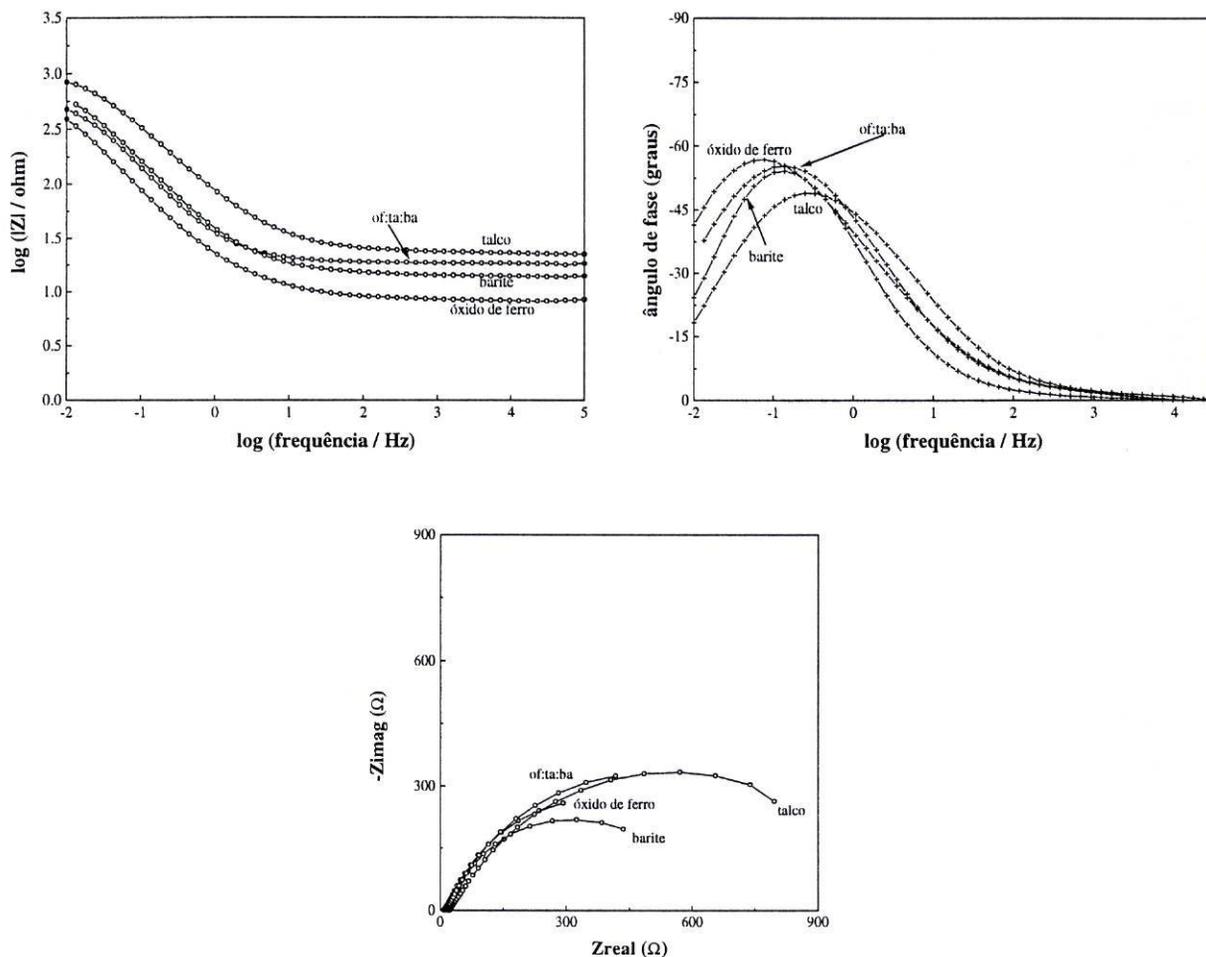


FIGURA 4.9. Diagramas de Bode e Nyquist para a formulação acrílica com diferentes composições de pigmentos inertes: 100 % óxido de ferro, 100 % talco, 100 % barite e 1/3 em volume da cada um dos pigmentos anteriores (of:ta:ba), após um período de imersão de 3 dias.

Além dos pigmentos apresentarem uma composição química distinta, têm também tamanhos e formas diferentes: o óxido de ferro, dada a sua origem sintética, apresenta partículas muito semelhantes, de forma aproximadamente esférica, e tamanhos na ordem dos $0,3 \mu\text{m}$. O talco tem uma forma maioritariamente lamelar, com partículas de tamanhos muito diferentes (tamanho médio na ordem dos 5 micrómetros mas contendo partículas com algumas dezenas de micrómetro) e a barite tem tamanhos idênticos ao do talco e formas cúbicas.

As figuras 4.8 e 4.9 mostram os resultados das medições de impedância obtidos, respectivamente, nos primeiros 20 minutos e após três dias de exposição. Os valores medidos no início da imersão mostram uma descida contínua das curvas da impedância devido à diminuição da resistência da tinta e ao aumento da sua capacidade, o que denota a perda das

propriedades barreira das respectivas películas. A tinta com óxido de ferro apresentou a descida mais rápida atingindo um patamar logo aos três minutos de imersão, com valores de resistência da tinta que pouco variaram a partir daí; a tinta composta só com talco e a tinta com os três pigmentos apresentaram a maior resistência à penetração do electrólito no período inicial de medição.

Aos três dias de imersão os resultados mostram a mesma ordem de resistência da tinta encontrada nos primeiros minutos: a tinta com talco apresenta o valor mais elevado, seguido da tinta com os três pigmentos e a tinta com óxido de ferro apresenta os valores mais baixos. O melhor desempenho, traduzido em termos da maior resistência da tinta e do maior valor total da impedância a baixas frequências, foi alcançado pela tinta que continha partículas lamelares, e o pior resultado, foi observado para a tinta contendo as partículas esféricas. Estes resultados podem ser explicados considerando que, no caso do pigmento lamelar, a água terá de percorrer um caminho mais longo e difícil até chegar à superfície metálica. A tinta composta por igual volume de todos os pigmentos apresenta o segundo melhor desempenho, podendo o resultado ser atribuído à existência das partículas lamelares ou aos diferentes tamanhos e formas que podem empacotar-se e preencher os espaços entre as partículas maiores.

4.5 INFLUÊNCIA DO TIPO E QUANTIDADE DE PIGMENTO ANTICORROSIVO

As modificações da tinta acrílica usadas para estudar a influência da CVP e dos pigmentos inertes nas características anticorrosivas da formulação, não continham pigmentos activos para garantir que os resultados não fossem afectados por eles. Nesta secção apresentam-se os resultados de ensaios com alguns pigmentos anticorrosivos não tóxicos alternativos aos pigmentos tradicionais, adicionados à formulação acrílica em diferentes concentrações.

A formulação acrílica usada nos estudos descritos nas secções 4.3 e 4.4 foi modificada de modo a substituir-se uma quantidade de pigmentos inertes pela quantidade de pigmento anticorrosivo em estudo e, ainda, manter constantes a proporção em volume entre os pigmentos inertes, a CVP = 25 % e o teor de sólidos da tinta = 45 % (em massa). Os pigmentos testados foram uma sílica permutadora de catiões cálcio (em concentrações de 3 %, 5 % e 7 %), um fosfato de zinco com modificação orgânica (em concentrações de 6 %, 9 % e 12 %) e um fosfossilicato de zinco, cálcio e estrôncio (em concentrações de 2 %, 4 %, 6 % e 10 %). As concentrações são expressas em massa relativamente ao total de formulação, e

basearam-se nas quantidades típicas recomendadas pelos fabricantes; as diferentes concentrações para cada pigmento correspondem a variações em torno do valor recomendado.

Os gráficos apresentados na figura 4.10. referem-se à impedância dos diferentes sistemas aos três dias de imersão: verifica-se, tal como nos estudos anteriores, que a resistência da tinta é pequena e é quase invariante relativamente à quantidade de pigmentos anticorrosivo adicionada. Há uma excepção, que é o caso da sílica permutadora, a qual parece ter influência nas propriedades barreira, que diminuem à medida que a quantidade de pigmento anticorrosivo aumenta.

Analisando os gráficos para diferentes quantidades de cada pigmento anticorrosivo, constata-se que as diferenças não são muito grandes, pelo que não é seguro concluir sobre a existência de uma concentração de pigmento óptima em termos de prestação anticorrosiva da tinta. No entanto, atendendo aos resultados obtidos e usando como critério o valor da impedância a baixas frequências, indica-se seguidamente para cada pigmento a concentração que permitiu um melhor desempenho anticorrosivo: 7 % de sílica permutadora, 6 % de fosfossilicato e 9 % de fosfato de zinco. Comparando os pigmentos entre si, e atendendo aos diagramas de Nyquist, onde as diferenças são mais evidentes, pode estabelecer-se uma ordem de desempenho (do melhor para o pior): fosfato de zinco > fosfossilicato > sílica permutadora.

A observação da representação do ângulo de fase nos diagramas de Bode C. e E. da figura 4.10 mostram a existência de duas constantes de tempo próximas uma da outra. Não foi possível determinar a natureza dos fenómenos responsáveis pelos sinais medidos, embora estes possam ser atribuídos ao processo corrosivo a ocorrer na interface metal-tinta, com dois processos a ocorrer em simultâneo cada um responsável por uma constante de tempo: um pode corresponder à corrosão que ocorre nos empolamentos e o outro, à corrosão que ocorre em locais onde a resistência da tinta não se faz sentir. Uma outra interpretação possível é considerar que pelo menos um dos processos se deve à acção do pigmento anticorrosivo; esta interpretação é sustentada pelo facto de as duas constantes de tempo ocorrerem para os dois pigmentos que apresentam melhor desempenho corrosivo.

A fim de comparar os diferentes pigmentos anticorrosivos com uma tinta idêntica sem pigmentos activos e com o substrato metálico sem revestimento, apresentam-se na figura 4.11 as curvas para cada um dos casos (as percentagens de pigmentos escolhidas foram as que apresentaram os piores resultados). Pode observar-se como a utilização de pigmentos anticorrosivos permite obter os resultados de impedância mais elevados a baixas frequências,

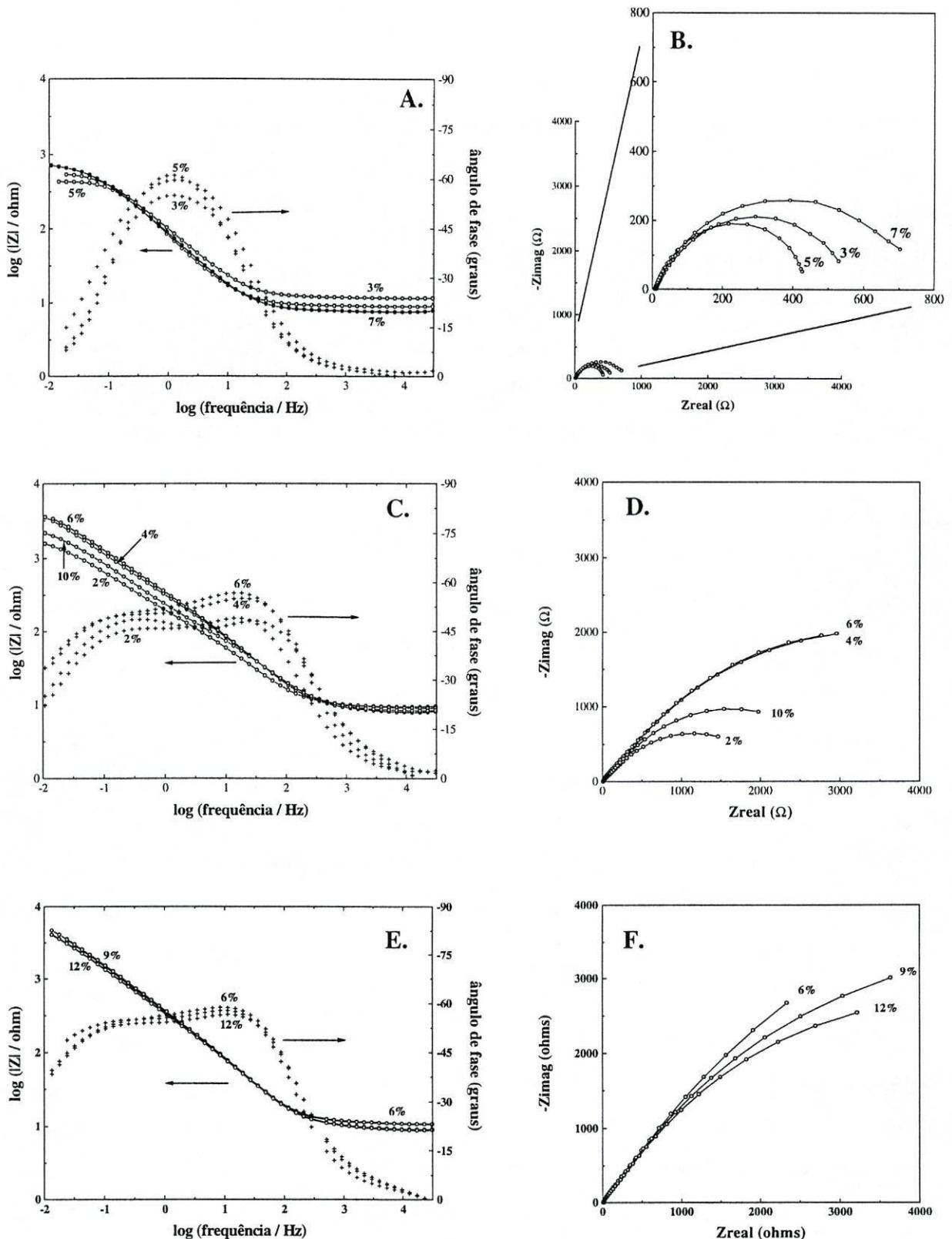


FIGURA 4.10. Valores da espectroscopia de impedância para a formulação acrílica com diferentes pigmentos anticorrosivos, após 3 dias de imersão: A. e B., diagramas de Bode e Nyquist para a sílica permutadora de cátions a 3 %, 5 % e 7 %; C. e D., diagramas de Bode e Nyquist para o fosfossilicato de cálcio, estrôncio e zinco a 2 %, 4 %, 6 % e 10 %; E. e F., diagramas de Bode e Nyquist para o fosfato de zinco modificado a 6 %, 9 % e 12 % (todas as percentagens referem-se a massa relativamente ao total de formulação).

o que significa uma maior capacidade anticorrosiva; só no caso da sílica, e para a percentagem que apresentou os resultados inferiores, parece não haver vantagem na sua incorporação na formulação. Em qualquer dos casos, os substratos pintados apresentam melhores resultados que a superfície metálica sem protecção.

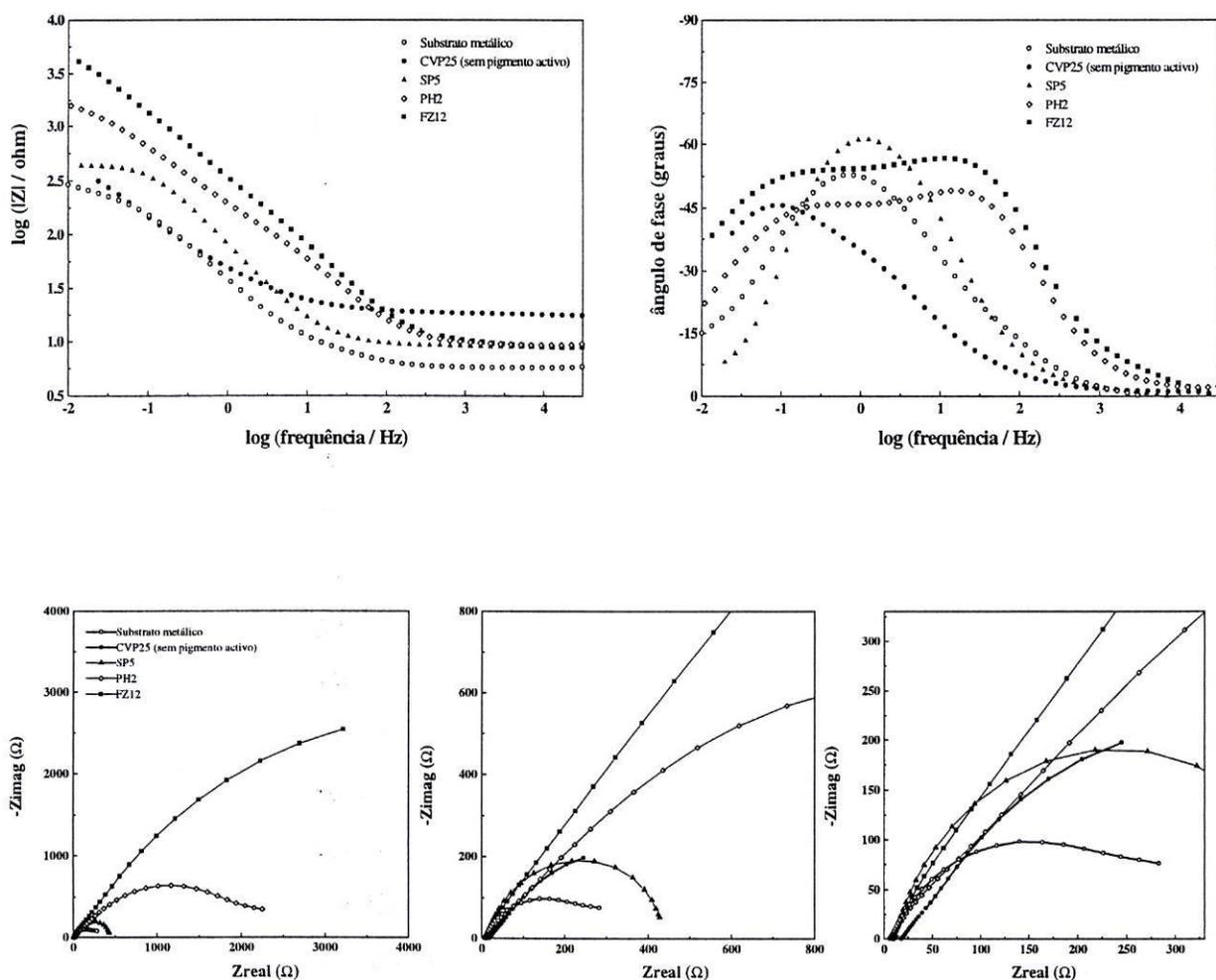


FIGURA 4.11. Diagramas de Bode e Nyquist para o substrato metálico sem protecção, revestido por tintas sem pigmento anticorrosivo (CVP25) e por tintas com pigmento anticorrosivo nas concentrações que apresentaram os piores resultados: 5 % sílica permutadora (SP5), 2 % de fosfossilicato (FS2) e 12 % de fosfato de zinco (FZ12). As medições foram efectuadas aos três dias de imersão.

Ao longo das últimas secções compararam-se tintas em que se variou apenas um dos parâmetro: CVP, tipo de pigmento inerte, tipo e quantidade de pigmento anticorrosivo. Como todos os resultados foram obtidos para a mesma formulação, que foi modificada apenas o suficiente para cumprir os requisitos de cada série de ensaios, faz-se seguidamente uma comparação dos resultados de todas as tintas testadas. O parâmetro eléctrico usado nas discussões apresentadas atrás foi a resistência da tinta, que mede essencialmente a penetração de electrólito na película.^{63,85} O processo corrosivo é, no entanto, melhor avaliado através dos valores da capacidade a ele devida, e o valor da impedância a baixas frequências tem sido indicado como um bom parâmetro para monitorizar a protecção anticorrosiva de uma tinta.⁸⁵

A figura 4.12 mostra os valores da capacidade associada ao processo de eléctrodo e a impedância medida à frequência de 0,1 Hz para as tintas estudadas nas secções 4.3, 4.4 e 4.5. No caso das tintas que apresentaram duas constantes de tempo escolheu-se o valor da capacidade medida a menor frequência, a qual apresentava valores mais elevados.

Analisando a figura 4.12 na parte correspondente à variação da CVP, observa-se que os resultados apresentados são diferentes dos obtidos na secção 4.3, onde se verificou que o desempenho das tintas diminuía com o aumento da CVP. Nesta secção verifica-se um aumento das propriedades anticorrosivas da tinta até um valor intermédio de CVP, 25 % a 30 %, e depois uma queda abrupta dessas propriedades para valores superiores de CVP, comportamento que está acordo com o que é referido na literatura.⁶⁻⁸ As diferenças observadas entre os resultados da figura 4.12 e os resultados apresentados na secção 4.3 podem ser explicados se se atender ao facto de que os valores de resistência da tinta medidos, avaliam principalmente a entrada de electrólito nos poros da tinta, e os parâmetros aqui representados estão mais directamente relacionados com o processo de corrosão. Considerando os dois conjuntos de resultados, parece que a absorção de água nas tintas estudadas aumenta com a quantidade de pigmento, mas que a protecção corrosiva é melhor numa zona intermédia de CVP. A adição de pigmentos diminui as propriedades barreira no que respeita à passagem de água, mas oferece maior resistência à corrosão, possivelmente devido a uma maior resistência à saída dos produtos de corrosão da interface metal-tinta, diminuindo a velocidade das reacções do processo corrosivo por efeito de polarização por concentração.

Para CVP = 50 % observam-se, os valores mais elevados tanto para a permeabilidade da água, como para a velocidade do processo corrosivo, o que pode ser explicado se este valor for superior à CVPC; neste caso, a quantidade de polímero não é suficiente para preencher

todos os espaços entre as partículas, permitindo a existência de poros e espaços vazios, por onde a difusão de água e produtos de corrosão é facilitada.

Atendendo agora aos resultados para os pigmentos inertes, verifica-se que se mantém a ordem já encontrada na secção 4.4: o talco oferece o melhor desempenho e o óxido de ferro o pior. As mesmas razões podem ser usadas para justificar a passagem mais dificultada, tanto da água, como dos produtos de corrosão, por partículas lamelares de grande área e justapostas, contra partículas pequeninas e arredondadas.

Os resultados apresentados na tabela 4.12 para as tintas com variações na composição de pigmentos anticorrosivos, mostram que se mantém a mesma ordem de desempenho, assim como os valores para a melhor concentração de cada pigmento, encontrados na secção 4.5..

Tomando agora em consideração todo o conjunto de valores presentes no gráfico, constata-se uma boa correlação entre a evolução dos valores da capacidade atribuída ao processo corrosivo e a impedância medida a baixas frequências e verifica-se que as tintas com pigmento anticorrosivo apresentam os melhores resultados em termos do seu desempenho anticorrosivo. Convém recordar que as tintas em que se estudou a influência dos pigmento inertes e dos pigmentos anticorrosivos têm todas o valor de CVP = 25 %.

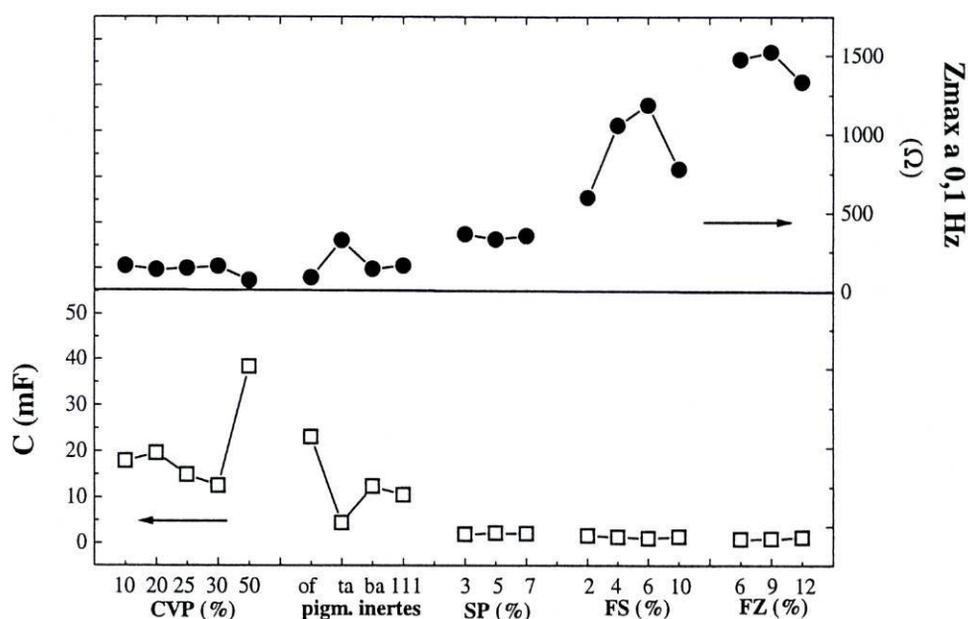


FIGURA 4.12 Valores da capacidade atribuída ao processo de corrosão, C , e da impedância medida a 0,1 Hz, Z_{max} , para as tintas usadas no estudo da influência dos vários constituintes.

4.6 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ADITIVOS

Foi anteriormente referido que a presença de alguns aditivos pode afectar as propriedades barreira de uma tinta: compostos hidrofílicos que permaneçam na película após secagem, aumentam a sensibilidade da tinta à água, proporcionando locais onde ela possa ficar retida; alguns tensoactivos poderão envolver as partículas do polímero em dispersão e as partículas dos pigmentos, prejudicando a adesão entre eles e criando, assim, canais por onde a difusão de água é facilitada.

No caso particular da formulação usada, os dois aditivos que mais poderão afectar a absorção de água pela película são o dispersante e o espessante: o primeiro é um poliacrilato de amónio e o segundo um polímero de poliuretano. A fim de se avaliar a influência de cada um destes constituintes na absorção de água e nos valores da resistência da tinta medida, adicionaram-se diferentes quantidade (1 %, 5 % e 10 % em massa) de cada um deles à tinta FS6 (CVP = 25%, 6 % de fosfossilicato de cálcio, estrôncio e zinco).

Na figura 4.13 apresentam-se os resultados, para cada preparação, obtidos nas medições de impedância efectuadas nos primeiros 20 minutos de imersão. Observa-se que os valores da impedância medidos para as preparações com 1 % de aditivo são idênticos aos observados para as tintas apresentadas nas secções anteriores: um comportamento capacitivo inicial, a transitar para um comportamento resistivo, que se torna mais nítido a partir dos 15 minutos de imersão. À medida que a quantidade de aditivo adicionada aumenta, os valores de impedância medidos são menores, já não se detecta um comportamento capacitivo puro e a descida dos valores totais de impedância é mais rápida. Esta tendência verifica-se para ambos os aditivos e aumenta com a quantidade de aditivo adicionada; comparando os resultados entre ambos os aditivos, o espessante revela piores resultados.

Como estas variações são devidas à entrada de electrólito na película, pode concluir-se que os aditivos presentes na tinta têm efeitos negativos na sensibilidade da película à água e esse efeito depende da quantidade adicionada. Não fica esclarecido, no entanto, se as quantidades usadas na formulação são responsáveis pelos valores de resistência tão baixo apresentada pela formulação ao longo das modificações a que foi sujeita.

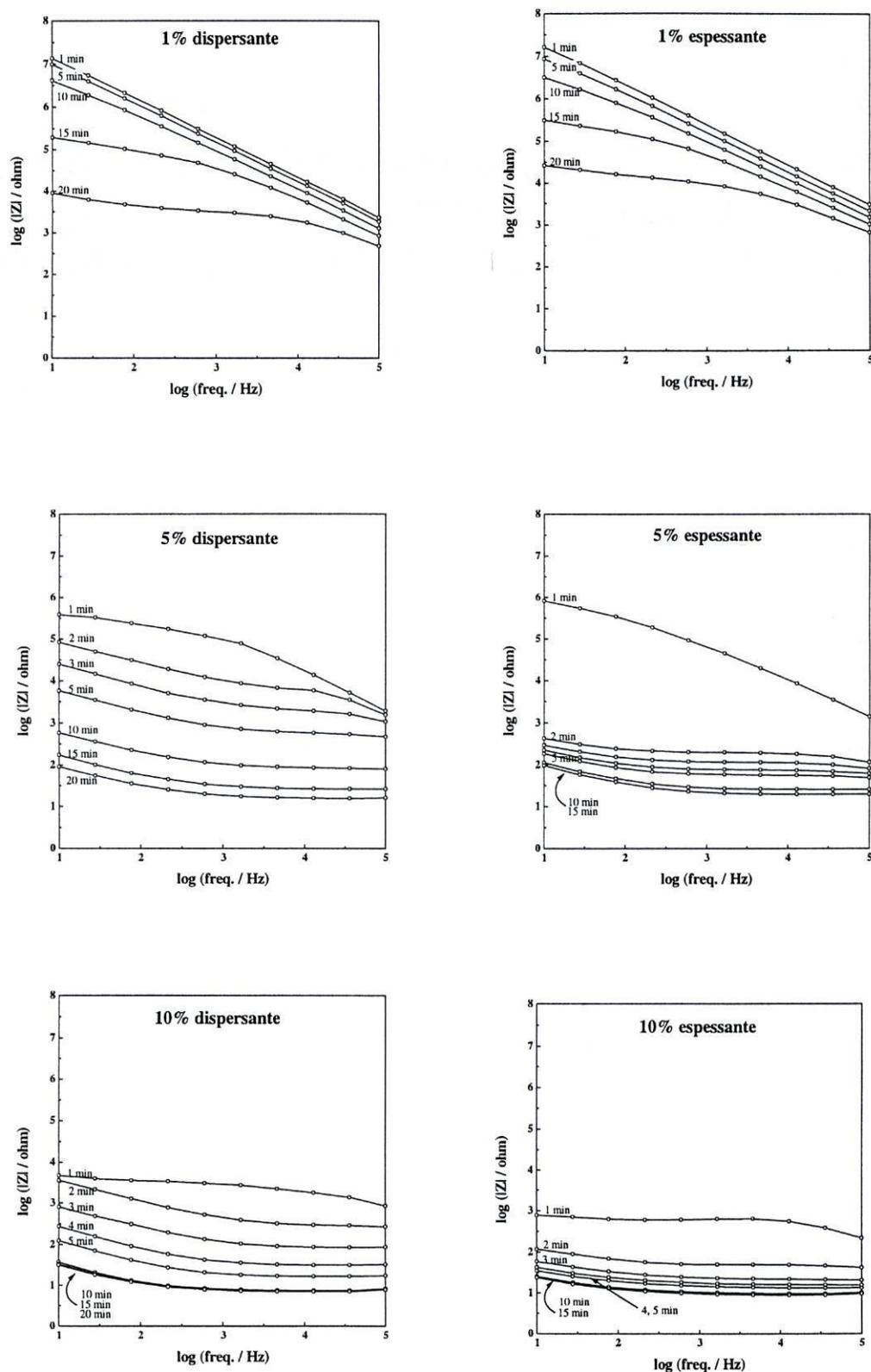


FIGURA 4.13 Espectros de impedância para os primeiros 20 minutos de imersão da tinta FS6 com várias quantidades de dispersante e espessante (quantidades em massa para total da mistura).

4.7. TINTAS SUJEITAS A CICLOS DE IMERSÃO E SECAGEM

Ao longo do trabalho, principalmente na manipulação dos painéis usados para o ensaio de nevoeiro salino (capítulo 5), observou-se que a aderência e dureza da tinta, perdidas durante o período de ensaio acelerado, eram recuperadas ao fim de algumas horas após o final do ensaio, o que motivou a elaboração de experiências nas quais as tintas fossem sujeitas a ciclos de imersão e de secagem.

As figuras 4.14 e 4.15 mostram a variação da capacidade e da resistência da tinta FZ6 (com 6 % de fosfato de zinco) nos primeiros 20 minutos de imersão em três momentos diferentes do ciclo. A primeira sequência de medições corresponde aos primeiros 20 minutos de imersão da tinta; a segunda foi medida ao fim de 10 dias de imersão seguidos de 2 dias de secagem. Este segundo ensaio demorou cerca de uma hora e no fim, a solução foi de novo retirada da célula e a tinta deixada secar por mais 5 dias, quando se fez a terceira sequência de medições. Esta terceira série corresponde a uma tinta imersa durante 10 dias no fim dos quais a tinta secou 7 dias (com uma imersão de 1 hora no fim do segundo dia do período de secagem).

Os resultados mostram uma descida rápida do valor da resistência e aumento da capacidade da tinta no primeiro ciclo de exposição, tal como observado nas representações da impedância para os primeiros 20 minutos de imersão das tintas apresentadas nas secções anteriores. Os valores da resistência estabilizam a partir de 15-20 minutos de imersão, definindo a partir daí um patamar que se mantém ao fim de 3 dias de imersão.

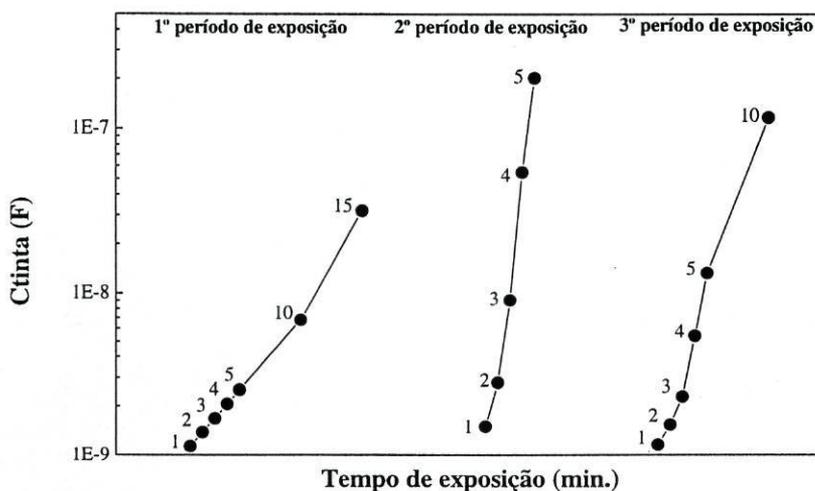


FIGURA 4.14 Variação da capacidade da tinta FZ6 com o tempo, nos primeiros minutos de imersão, de cada um dos períodos de exposição do ciclo estudado.

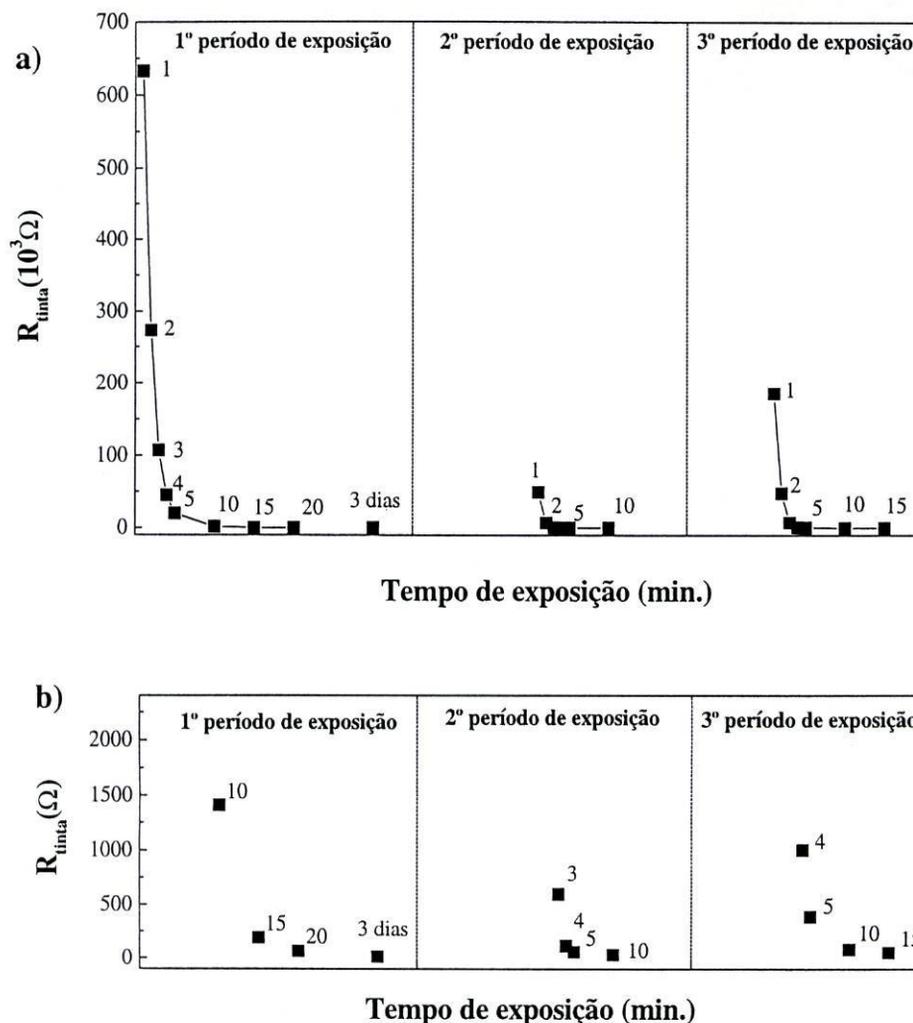


FIGURA 4.15 Variação da resistência da tinta FZ6 com o tempo, nos primeiros minutos de imersão, de cada um dos períodos de exposição do ciclo estudado. O gráfico b) é uma expansão de a) para menores valores da resistência.

A variação dos valores indica uma entrada rápida de água na película, até um ponto de saturação coincidente com o patamar. Após a secagem, verifica-se uma recuperação da capacidade e da resistência no sentido dos valores iniciais, maior após o período de 7 dias, indicando que ao fim de 2 dias ainda havia alguma água presente no interior da película. A capacidade é recuperada mais facilmente, pois depende essencialmente da água absorvida; a sua recuperação quase completa, mostra que durante o período de secagem a água existente na película foi praticamente toda desorvida. O valor da resistência da tinta não teve uma recuperação tão grande quanto o da capacidade pois depende de outros factores, como são o estado de degradação da película após tensões mecânicas originadas pelo inchamento devido à água absorvida (principalmente nas zonas dos empolamentos) e de poros entretanto criados

por lixiviação de componentes solúveis; o aumento do valor da resistência após a secagem mostra que a película recuperou alguma da sua coesão dificultando a entrada do electrólito. A diminuição da resistência e o aumento da capacidade com o tempo de exposição são mais rápidos nos 2º e 3º períodos de exposição, o que revela que, embora a película tenha recuperado parte das suas propriedades barreira, ficou mais frágil relativamente ao estado inicial.

Os resultados parecem indicar que se a tinta não estiver permanentemente exposta ao electrólito, poderá ter um desempenho bastante melhor que o revelado nas condições de ensaio usadas neste trabalho. Assim, estas tintas não são indicadas para ambientes de grande humidade mas, se expostas a um período de imersão, poderão recuperar rapidamente, se a ele se seguir um período de secagem, como parece ser sugerido pelos resultados experimentais.

4.8 COMPARAÇÃO COM PRIMÁRIOS DE BASE SOLVENTE E PRIMÁRIOS AQUOSOS INTEGRADOS NUM SISTEMA DE PINTURA

As tintas usadas neste trabalho são tintas de base aquosa que pretendem substituir os sistemas de base solvente. Assim, os resultados obtidos foram comparados com os de dois primários comerciais de base solvente, um com pigmento anticorrosivo e outro sem pigmentos activos.

Nas figuras 4.16 e 4.17 mostram-se os espectros de impedância para ambas as tintas de base solvente em vários momentos da imersão e pode observar-se como os resultados são francamente melhores que os encontrados para as tintas estudadas, patentes no elevado valor da resistência e na ausência nos diagramas de Nyquist do semicírculo devido ao processo corrosivo, mesmo ao fim de 1 mês de imersão. Das tintas estudadas, só o primário baseado na emulsão alquídica, apresentou os melhores resultados, mas mesmo estes estão aquém dos encontrados para base solvente.

Deve referir-se que a exposição contínua a uma solução aquosa, não é o melhor ambiente de ensaio para tintas com as características das estudadas, que são formulações aquosas, não concebidas para aplicações em ambientes de grande humidade e, além disso, são primários, que pressupõem uma camada de acabamento.

A fim de verificar o comportamento de alguns dos primário de base aquosa testados, integrados num sistema de pintura primário + acabamento, fizeram-se ensaios com painéis ferrosos revestidos por uma camada de primário e uma camada de acabamento. Na figura 4.18 apresentam-se espectros de impedância de um primário com pigmento anticorrosivo (FZ6) e

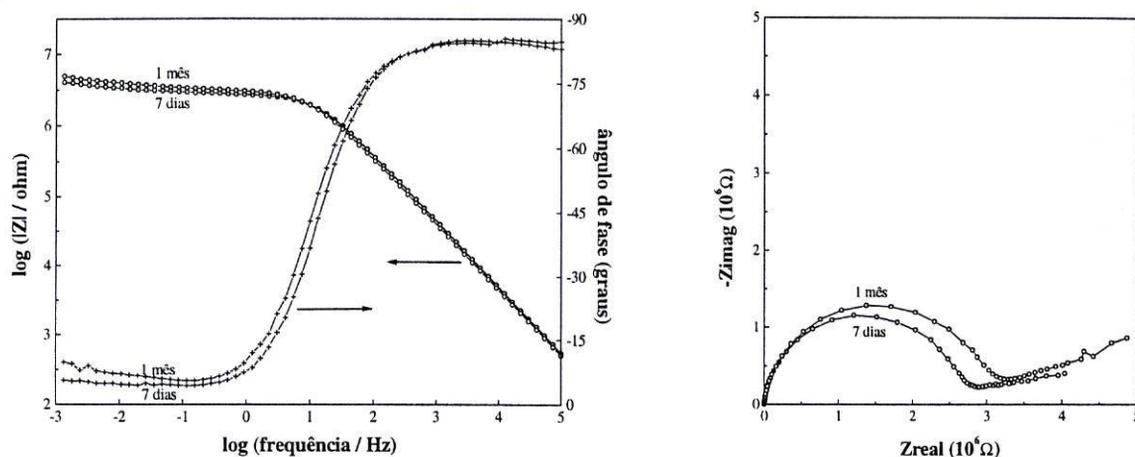


FIGURA 4.16 Diagramas de Bode e Nyquist para um primário de base solvente com pigmento anticorrosivo, após 7 dias e 1 mês de exposição (espessura = 50 μm).

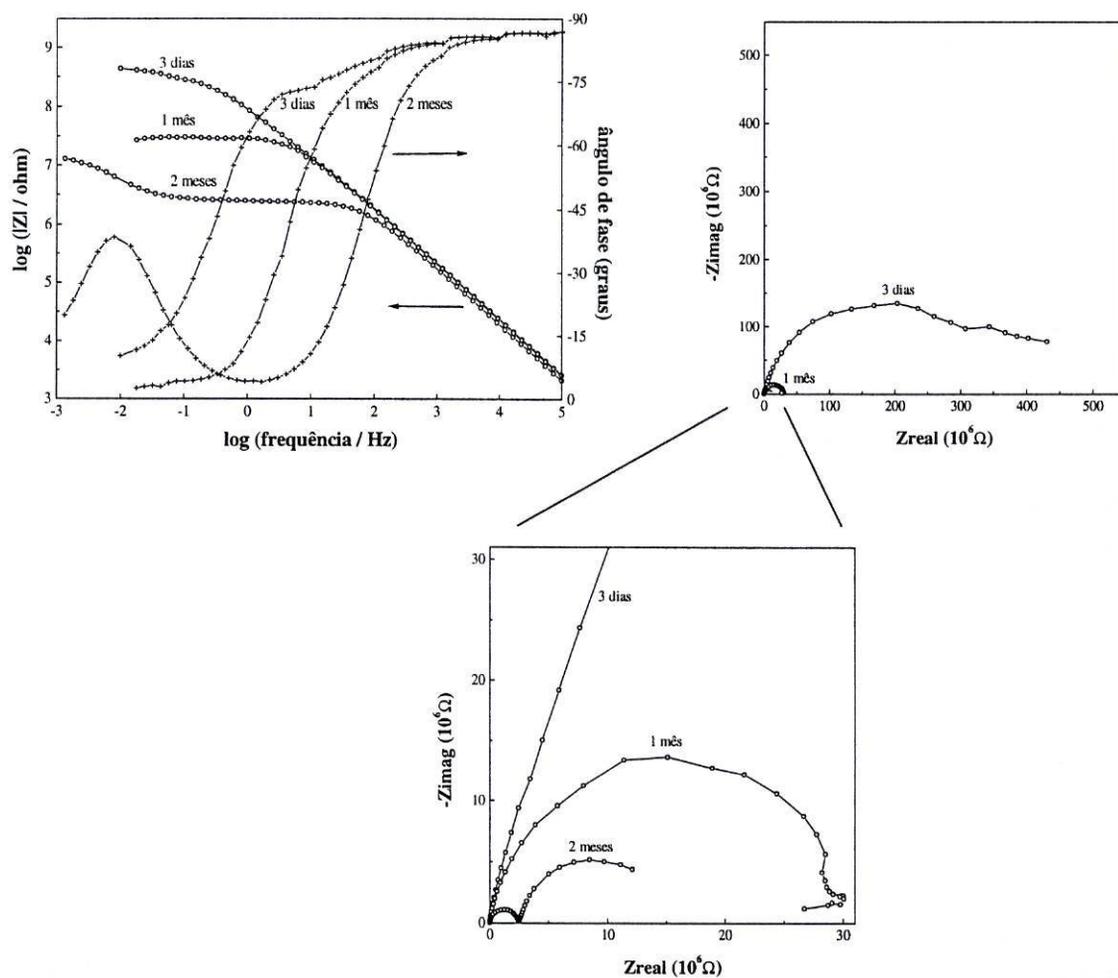


FIGURA 4.17 Diagramas de Bode e Nyquist para um primário de base solvente sem pigmento anticorrosivo após 3 dias, 1 mês e 2 meses de exposição (espessura = 100 μm).

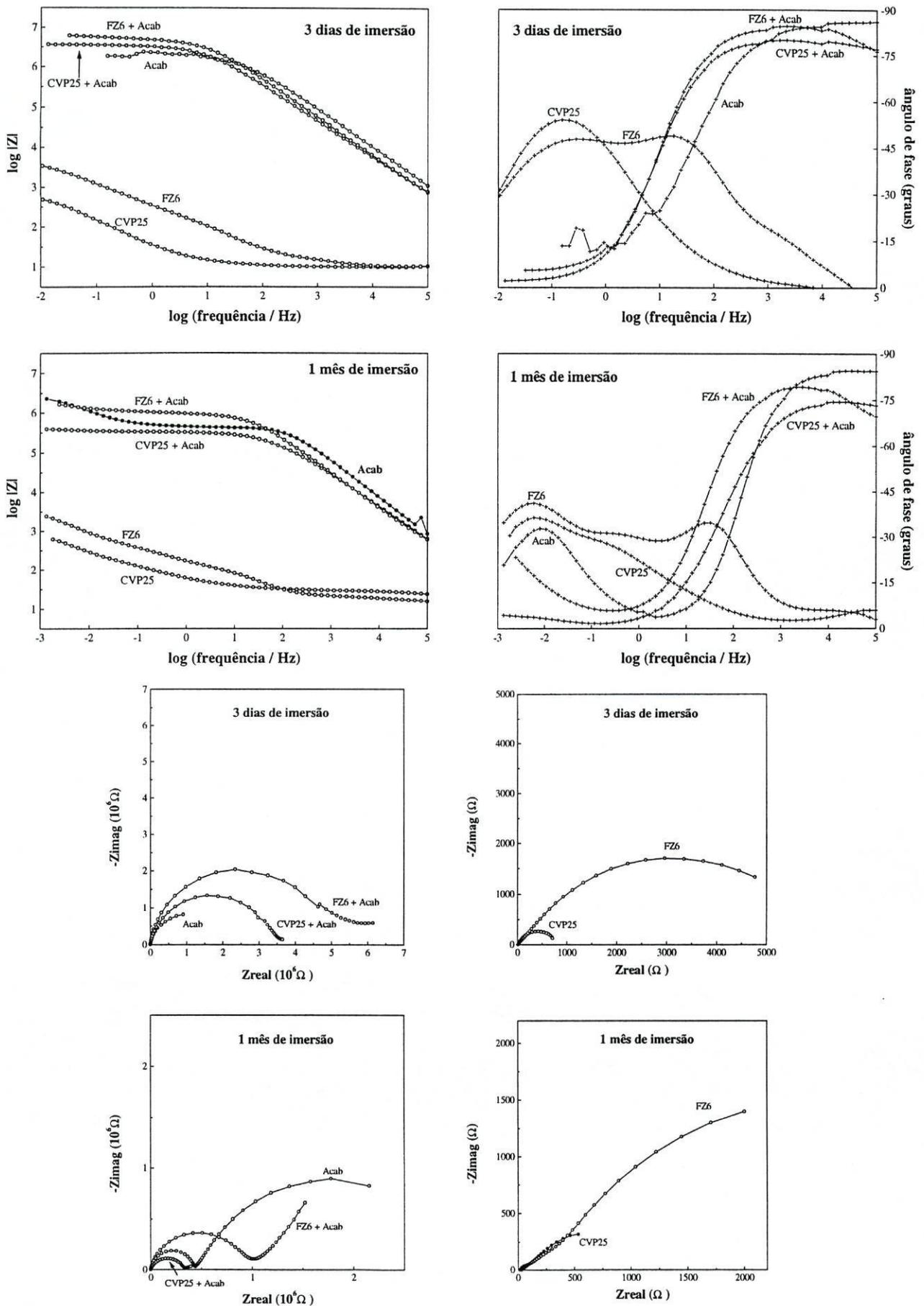


FIGURA 4.18 Diagramas de Bode e Nyquist para sistemas (primário + acabamento) de base aquosa após 3 dias e 1 mês de imersão (todas as camadas com 50 μm excepto no painel só com acabamento onde a espessura é de 100 μm).

um primário sem pigmento anticorrosivo (CVP25), com um acabamento aquoso baseado numa emulsão alquídica que mostram valores elevados da resistência da película para o caso dos sistemas e para a tinta de acabamento, tanto ao fim de três dias como 1 mês. A elevada resistência do acabamento pode ser explicada pelo valor da sua CVP (17 %) o qual permite obter uma película relativamente impermeável. Os resultados são bastante melhores que para os respectivos primários ou para o acabamento apenas.

4.9 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância electroquímica para tintas de base aquosa aplicadas a substratos ferrosos permitiu verificar que, dentro dos sistemas estudados, as emulsões aquosas apresentam um melhor desempenho face às dispersões, e que algumas das tintas fabricadas com essas resinas apresentam piores comportamentos anticorrosivos relativamente aos das próprias resinas. Estes resultados podem dever-se ao tipo de aditivos existentes na tinta que poderão aumentar a sensibilidade da película à água.

Verificou-se também, que o aumento da pigmentação origina uma maior permeabilidade da água com a consequente menor resistência da tinta, no entanto, a resistência à corrosão segue a variação habitual: aumento do desempenho anticorrosivo com o aumento da CVP até um momento em que as características de protecção se perdem.

Relativamente ao uso de pigmentos inertes, verifica-se que tintas com pigmentos de forma lamelar apresentam as melhores propriedades barreira; no que respeita aos pigmentos anticorrosivos não tóxicos testados, conseguiu-se uma seriação relativamente à sua eficácia anticorrosiva: fosfato de zinco > fosfossilicato de Ca, Sr e Zn, e sílica permutadora de catiões cálcio.

A comparação dos resultados com primários de base solvente, mostrou que estes últimos revelam um comportamento anticorrosivo superior, nas condições de ensaio usadas. Verificou-se também que os primários apresentam melhores resultados quando integrados num sistema de pintura. Os resultados obtidos sugerem, ainda, que em outras condições de ensaio, sem tempos de exposição muito longos, o desempenho das tintas poderá ser melhor, uma vez que as películas revelam uma recuperação das suas características de protecção após períodos de secagem.

CORROSÃO ACELERADA EM CÂMARA DE NEVOEIRO SALINO

Neste capítulo são apresentados os resultados da corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino de formulações de base aquosa aplicadas em substratos ferrosos. As formulações estudadas são as mesmas que foram usadas no estudo apresentado no capítulo 4 pelo que a apresentação será feita pela mesma ordem: far-se-á também a comparação, entre os resultados obtidos por ambos os métodos.

Os resultados referem-se às observações do empolamento da película e do grau de corrosão da superfície metálica após 7 dias de ensaio acelerado, excepto no caso do sistema primário + acabamento, para os quais o ensaio prolongou-se por 21 dias. Não se incluem observações relativamente a exfoliação e fissuração porque em nenhuma das tintas se detectaram estes defeitos e o grau de delaminação na zona do corte do revestimento também não é incluído porque só foi observado para uma das tintas de base solvente. Outro aspecto não contabilizado foi a aderência ao metal das películas enquanto húmidas.

5.1 RESINAS DE BASE AQUOSA PARA TINTAS ANTICORROSIVAS

Só foram efectuados ensaios com painéis revestidos pelas resinas acrílica e estireno-acrílica, para as quais a degradação das películas foi muito rápida, processando-se no espaço de 1-2 dias, razão pela qual não se tabelam os resultados. A corrosão foi generalizada, com bolhas muito salientes, de diversos tamanhos (1 a 5 mm), com distribuição densa e cobrindo

toda a superfície. Esta degradação, rápida e intensa, contrasta com os resultados obtidos nos ensaios electroquímicos, onde o desempenho das resinas foi bastante melhor, e deve-se, muito provavelmente, às condições mais agressivas do nevoeiro salino: maior concentração salina e temperatura mais elevada.

5.2 TINTAS FABRICADAS COM AS RESINAS EM ESTUDO

Os resultados da tabela 5.1 referem-se às observações da degradação das películas de tintas fabricadas com as resinas em estudo e à corrosão na superfície dos painéis metálicos, ao fim de 7 dias de corrosão acelerada. Verifica-se que o melhor resultado foi obtido para a tinta alquídica, podendo estabelecer-se uma ordem de desempenho (da melhor para a pior): alquídica > acrílica > éster de epóxido > estireno-acrílica, ligeiramente diferente da encontrada na secção 4.2, onde a tinta estireno-acrílica obteve o segundo melhor resultado logo a seguir à tinta alquídica. Deve atender-se ao facto de a tinta alquídica ter uma espessura maior que as restantes, o que poderá ser considerado um factor que explica o seu melhor desempenho. Os resultados das tintas baseadas nas dispersões acrílica e estireno-acrílica, apresentaram resultados melhores que os das respectivas resinas, ao contrário do que se encontrou nas medições da impedância.

TABELA 5.1 – Resultados do empolamento da película e do grau de oxidação de painéis de aço laminado a frio, revestidos por tintas fabricadas com as resinas estudadas, após 7 dias de corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino.

Tinta	Espessura da película seca (μm)	Empolamento da película de tinta	Óxido na película de tinta	Corrosão na superfície metálica
Acrílica	50 ± 5	6 M	4	4
Estireno-acrílica	40 ± 5	8 D	2	3
Alquídica	70 ± 10	5 MD	4	5
Éster de epóxido	50 ± 5	6 MD	3	3

5.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO VOLÚMICA DE PIGMENTOS

Dos resultados apresentados na tabela 5.2, referentes às observações da corrosão acelerada em nevoeiro salino de tintas com diferentes valores de CVP aplicados em painéis ferrosos, verifica-se que o empolamento da película diminui (tanto o tamanho das bolhas como a densidade da sua distribuição) com o aumento da quantidade de pigmentos presente, sendo quase inexistente a partir de CVP = 40 %. A oxidação da superfície metálica em função da CVP apresenta três zonas distintas: uma entre 10 e 20 % de CVP com bastante corrosão devido às bolhas serem grandes e cobrirem, densamente, a superfície; segue-se a

zona entre 20 e 35 % onde a oxidação é ligeiramente menor, devido essencialmente ao menor tamanho das bolhas; por fim a zona acima dos 35 %, onde a corrosão é acentuada e se distribui por toda a superfície da placa. Este último comportamento pode ser explicado considerando a porosidade que aparece na tinta a partir do ponto em que a resina já não é suficiente para preencher os espaços entre as partículas de pigmentos.

Os resultados obtidos mostram uma zona onde as tintas são em geral melhores (CVP entre 20 e 30-35 %) e são idênticos aos resultados de impedância que avaliaram o desempenho corrosivo da tinta através da capacidade do processo de corrosão e impedância máxima a baixas frequências (0,1 Hz).

TABELA 5.2. – Resultados do empolamento da película e do grau de oxidação de painéis de aço laminado a frio, revestidos por tintas com vários valores de CVP, após 7 dias de corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino.

CVP	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Empolamento	6D	6D	7D	8D	8D	8D	9F	9F	9F
Óxido	2	2	2-3	3	3	1-2	0-1	0-1	0-1

5.4 INFLUÊNCIA DOS PIGMENTOS INERTES

Os resultados apresentados na tabela 5.3, referentes a tintas com diferentes composições de pigmentos inertes, apresentam diferenças muito pequenas que não podem ser convenientemente distinguidas usando o procedimento escolhido. O empolamento, ainda que diferente, é idêntico o suficiente para caber na mesma classificação, o mesmo acontecendo para o grau de corrosão da superfície metálica. Revela-se aqui a vantagem do método electroquímico, o qual permite distinguir e quantificar os parâmetros de cada tinta. As tintas apresentaram empolamento com bolhas pequeninas e densas cobrindo toda a placa, e a oxidação ocorreu generalizada em toda a placa, já que ocorreu nas zonas das bolhas.

TABELA 5.3. – Resultados do empolamento da película e do grau de oxidação de painéis de aço laminado a frio, revestidos por tintas com diferentes combinações de pigmentos inertes, após 7 dias de corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino.

	óxido de ferro	talco	barite	óxido de ferro / talco (1:1)	óxido de ferro/ barite (1:1)	Talco / barite (1:1)	óxido de ferro / talco / barite (1:1:1)
Empolamento	8D	8D	8D	9D	8D	8D	8D
Óxido	2	2	2	2	2	2	2

5.5 INFLUÊNCIA DO TIPO E QUANTIDADE DE PIGMENTO ANTICORROSIVO

Para qualquer dos casos em que se usaram pigmentos anticorrosivos (e independentemente da sua quantidade), os resultados foram melhores do que para o caso da mesma tinta sem pigmentos activos; a consulta da tabela 5.4 mostra que, para a sílica nas concentrações de 3 % e 5 %, os resultados são iguais aos da tinta sem pigmentos activos (CVP = 25 %), mas esse facto deve-se ao processo de classificação e apresentação de resultados que não distingue certas situações, diferentes macroscopicamente, mas não o suficiente para serem incluídas em classificações diferentes.

Os resultados revelaram que os melhores pigmentos foram o fosfato de zinco e o fosfossilicato de cálcio, estrôncio e zinco (ambos obtiveram os melhores resultados com a concentração de 6 %); estas observações estão concordantes com o que foi observado nos ensaios electroquímicos, excepto no facto de a melhor concentração de fosfato de zinco ser aqui 6 % e nos ensaios por impedância, 9 %.

TABELA 5.4 – Resultados do empolamento da película e do grau de oxidação de painéis de aço laminado a frio, revestidos por tintas com diferentes pigmentos anticorrosivos a diversas concentrações, após 7 dias de corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino.

% Pigmento *	Fosfato de Zinco			Sílica permutadora			Fosfossilicato de Ca, Sr, Zn			
	6	9	12	3	5	7	2	4	6	10
Empolamento	6F	8MD	8MD	8D	7D	6M	7MD	7MD	7MD	7MD
Óxido	5	4	4	3	3	4	4	4-5	5	4

* % em massa para total de formulação.

5.6 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ADITIVOS

Os resultados apresentados na tabela 5.5 correspondem às observações do empolamento e grau de oxidação da superfície metálica de painéis de aço revestidos pela tinta FS6 (6% de fosfossilicato de Ca, Sr, Zn) à qual se adicionaram diversas quantidades (1 %, 5 % e 10 %, em massa) de aditivos espessante e dispersante. Se forem comparados com os resultados obtidos para a tinta sem adição de aditivos, observa-se que, embora não muito distintos entre si, permitem verificar que o aumento da quantidade de aditivos tem um efeito pequeno no empolamento, mas significativo no aumento da corrosão na superfície metálica. Este aumento verifica-se principalmente nos casos onde os aditivos estão presentes em grande quantidade, e pode ser explicado por um aumento da porosidade ou da permeabilidade da tinta. Entre os dois tipos de aditivos não há diferenças pronunciadas, mas o espessante parece

apresentar uma maior facilidade na promoção da permeabilidade. Conclusões idênticas foram alcançadas com as medições de impedância electroquímica descritas na secção 4.6.

TABELA 5.5 – Resultados do empolamento da película e do grau de oxidação de painéis de aço laminado a frio, revestidos pela tinta FS6 contendo variadas quantidades de aditivos dispersante e espessante, após 7 dias de corrosão acelerada em nevoeiro salino.

% Aditivo *	Dispersante			Espessante		
	1	5	10	1	5	10
Empolamento	8M	8M	8MD	8M	6D	8D
Óxido	3	1-2	1-2	3	1	1-0

* % em massa para total de formulação.

5.7 COMPARAÇÃO COM PRIMÁRIOS DE BASE SOLVENTE E PRIMÁRIOS AQUOSOS INTEGRADOS NUM SISTEMA DE PINTURA

Na tabela 5.6 apresentam-se os resultados obtidos para a corrosão acelerada de painéis revestidos por um sistema de pintura, pelas tintas que o compõem (FZ6, primário aquoso com fosfato de zinco a 6 % e ACAB, uma tinta de acabamento alquídica), e por primários de base solvente, um com pigmento anticorrosivo e outro sem pigmento anticorrosivo.

TABELA 5.6 – Resultados do empolamento da película e do grau de oxidação de painéis de aço laminado a frio, revestidos por primários de base solvente e por um sistema aquoso de primário + acabamento, após 7 dias de corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino (21 dias para o sistema).

Tinta	Espessura da película seca (μm)	Empolamento da película de tinta	Óxido na película de tinta	Corrosão na superfície metálica
FZ6	50 ± 5	6 F	8	5
ACAB	100 ± 15	8 F	8	10
FZ6 + ACAB	$35 \pm 5 + 35 \pm 5$	10	6-8	10
primário de base solvente com pigmento anticorrosivo	60 ± 6	8 F	7	5
primário de base solvente sem pigmento anticorrosivo	80 ± 10	2 F (6 F) *	7	5

* A placa apresenta várias áreas de 3-6 cm² enrugadas completamente delaminadas.

Os resultados mostram que os painéis revestidos pela tinta de acabamento e pelo sistema de pintura, apresentaram os melhores resultados, não mostrando qualquer oxidação da superfície metálica e com empolamento ausente ou insignificante. O bom desempenho do

sistema parece dever-se principalmente à presença do acabamento; o primário poderá mostrar a sua influência no sistema num momento mais tardio, devido à sua aderência e ao facto de conter pigmentos anticorrosivos. Os primários de base solvente apresentaram bons desempenhos mostrando, no entanto, algumas zonas oxidadas; o primário sem pigmento anticorrosivo apresentou zonas delaminadas, devidas provavelmente, ao processo de delaminação catódica.

Os resultados mostram um melhor desempenho para os primários de base solvente e para o sistema completo, tal como já tinha sido observado nos ensaios electroquímicos.

5.8 CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos, há várias considerações que devem ser destacadas. Um primeiro ponto é o facto de nos conjuntos de ensaios 5.2 a 5.5, onde se estudaram as influências de vários constituintes para as propriedades da tinta, os resultados serem de um modo geral idênticos entre si, não sendo possível distinguir claramente os efeitos das variações de cada parâmetro. Este facto ocorre mesmo quando se observam diferenças macroscopicamente, o que se deve ao processo de classificação escolhido, que atribui o mesmo resultado a observações que são diferentes, mas não o suficiente para serem integradas em classificações diferentes.

Tem sido referido que este tipo de ensaio não apresenta resultados que sejam comparáveis aos que se obtêm na exposição ao ambiente^{96,97} e esta situação é mais notória para o caso das tintas aquosas.^{7,54,98,99} Apesar do conhecimento dos problemas apresentados por este tipo de ensaio, ele foi escolhido para a monitorização da protecção anticorrosiva das tintas testadas, por ser o método mais utilizado pela comunidade industrial e o que aparece referido na maior parte da literatura técnica; interessava conhecer o desempenho das tintas neste ambiente, inclusive por uma questão de comparação com resultados obtidos na informação técnica.

Comparando com os estudos baseados nas medições de impedância electroquímica, verificou-se que, de um modo geral, existe concordância nas conclusões a que se pode chegar com os resultados de ambos os métodos. O nevoeiro salino provoca corrosão e degradação da película mais rápida e intensa, o que provavelmente se deve à temperatura do ensaio e maior concentração salina da solução.

Outro aspecto de extrema importância é o facto do método electroquímico ser mais sensível, e permitir quantificar as diferenças encontradas para as diversas resinas tanto na

resistência da película como no processo de corrosão, o que não é possível no nevoeiro salino; este permite apenas obter a posição relativa das amostras numa escala qualitativa de valores.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância electroquímica para tintas de base aquosa aplicadas a substratos ferrosos permitiram verificar que as emulsões apresentam melhor desempenho face às dispersões e, em muitos casos, as tintas fabricadas com essas resinas revelam pior protecção anticorrosiva relativamente aos das próprias resinas. Este último comportamento pode ser explicado pela presença de aditivos na tinta que provocam uma maior sensibilidade da película à água. O desempenho dos primários aquosos é, no entanto, melhorado quando estes são integrados num sistema de pintura.

Por outro lado, o estudo feito sobre a influência dos constituintes da tinta (concentração volúmica de pigmentos, pigmentos inertes e pigmentos anticorrosivos) nas suas propriedades anticorrosivas mostrou que o aumento da concentração volúmica de pigmentos, facilita a permeabilidade da água com a consequente menor resistência da tinta, mas a resistência à corrosão melhora com o aumento da CVP até um momento em que as características de protecção se perdem. Relativamente ao uso de pigmentos inertes, verificou-se que tintas usando pigmentos de forma lamelar apresentaram as melhores propriedades barreira; no que respeita aos pigmento anticorrosivos não tóxicos testados encontrou-se uma ordem de desempenho: fosfato de zinco > fosfossilicato de Ca, Sr e Zn > sílica permutadora de cationes cálcio.

No estudo da comparação com primários de base solvente, observou-se que estes últimos revelaram um comportamento anticorrosivo superior, nas condições de ensaio usadas. Estes resultados poderão ser apenas aparentes uma vez que em condições de exposição, sem tempos de imersão muito longos, os resultados das tintas de base aquosa poderão ser

melhores, pois as películas revelam uma recuperação das suas características de protecção após períodos de secagem. Seria importante estudar a correlação entre os resultados dos métodos utilizados neste trabalho com os resultados de exposição ao ambiente natural e verificar a validade das conclusões obtidas, acerca do desempenho das tintas aquosas. As conclusões apresentadas referem-se a um sistema aquoso baseado numa dispersão acrílica, o qual não é representativo do universo de sistemas aquosos existentes.

Comparando os resultados obtidos por espectroscopia de impedância electroquímica e por corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino, verifica-se uma correlação entre os resultados obtidos pelos dois métodos. No entanto, as condições em nevoeiro salino provocam uma corrosão e degradação da película mais rápida e intensa, o que provavelmente se deve à temperatura do ensaio e maior concentração salina da solução. Um aspecto que merece destaque é o facto de o método electroquímico ser mais sensível, e permitir quantificar as diferenças encontradas para as diversas resinas tanto na resistência da película como no processo de corrosão, o que não é possível no nevoeiro salino; este permite apenas obter a posição relativa das amostras numa escala qualitativa de valores e, para muitos casos, inclui resultados macroscopicamente diferentes na mesma classificação.

Uma extensão para o trabalho desenvolvido será a comparação do desempenho das formulações aquosas usando pigmentos tradicionais de eficácia conhecida (principalmente cromatos) a fim de comparar a sua acção com a dos pigmentos alternativos nas mesmas condições e para a mesma formulação. Igualmente importante será a avaliação dos pigmentos alternativos quando incorporados em sistemas de base solvente.

Uma outra vertente de desenvolvimento do trabalho será usar outras resinas de base aquosa, uma emulsão alquídica por exemplo, e sistemas de base solvente, a fim de verificar e comparar a influência dos parâmetros estudados neste trabalho: concentração volúmica de pigmentos, pigmentos inertes e pigmentos anticorrosivos.

Finalmente, de grande interesse, será a continuação do estudo dos pigmentos anticorrosivos, a fim de tentar estabelecer os seus mecanismos de acção, e o estudo de efeitos sinérgicos (interacções pigmento inorgânico / pigmento inorgânico e pigmento inorgânico / pigmento orgânico).

BIBLIOGRAFIA

1. G. W. Walter, *A critical review of the protection of metals by paints*, *Corrosion Sci.*, 26 (1986) 27-38
2. C. H. Hare, *The design of anti-corrosive coatings for ferrous substrates*, *Coatings World*, Julho/Agosto (1997) 24
3. G. Bierwagen, *Reflections on corrosion control by organic coatings*, *Prog. Org. Coat.*, 28 (1996) 43
4. S. C. J. Attwood, *Corrosion and coatings*, *JOCCA* (1992) 128
5. J. E. O. Mayne, *Paints for the protection of steel – A review of research into their modes of action*, *Br. Corros. J.*, 5 (1970) 106
6. N. L. Thomas, *The barrier properties of paint coatings*, *Prog. Org. Coat.*, 19 (1991) 101
7. M. J. Austin, *Cap. 27 - Inorganic anti-corrosive pigments*, in , *ASTM Manual 17 - Paint and coating testing manual*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1995) 238-251

8. W. K. Asbeck, M. van Loo, *Critical pigment volume relationships*, *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 1470.
9. J. E. O. Mayne, U. R. Evans, *Protection by paints richly pigmented with zinc dust*, *Chem. Ind.*, (1944) 109
10. J. E. O. Mayne, *Effect of rust and environment on inhibition by zinc-rich paints*, *J. Iron Steel Inst.* 176 (1954) 140
11. V. M. Kelkar, S. V. Puntambekar, *Manganese powder as a pigment in the preparation of protective paints*, *Chem. Ind.* 1964, 1315
12. J. E. O. Mayne, *The use of metallic pigments in the preparation of protective paints*, *J. Soc. Chem. Ind.*, Lond., 66 (1947) 93
13. A. J. Appleby, J. E. O. Mayne, *Corrosion inhibition by the salts of the long chain fatty acids*, *JOCCA* 50 (1967) 897
14. A. Amirudin, C. Barreau, R. Hellouin, D. Thierry, *Evaluation of anti-corrosive pigments by pigments extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy*, *Prog. Org. Coat.* 25 (1995) 339
15. J. Barraclough, J. B. Harrison, *New leadless anti-corrosive primers*, *JOCCA* 48 (1965) 341
16. R. D. Armstrong, S. Zhou, *Corros. Sci.*, 28 (1988) 1177
17. S. A. Hodges, W. Uphues, M. T. Tran, *1+2>3 Non toxic corrosion inhibitor synergisms*, *Coatings World*, Julho/Agosto (1997) 32
18. Van Der Weijde, *Impedance spectroscopy and organic barrier coatings; (im)possibilities*, *PhD Thesis*, Universidade de Delft, Holanda, 1996

19. E. V. Schmid, *Exterior Durability of Organic Coatings*, FMJ, Surrey, 1988
20. H. Leidheiser Jr., *Corrosion of painted metals – a review*, *Corrosion* 38 (1982) 374
21. A. Bautista, *Filiform corrosion in polymer-coated metals*, *Prog. Org. Coat.* 28 (1996) 49
22. I. D. Dobson, *Environmentally based coatings reformulation: a cost effective, low risk approach*, *Prog. Org. Coat.* 24 (1994) 55
23. Y. Kershaw, *VOC legislation on the threshold of change*, *European Coatings Journal*, Abril (1998) 230
24. S. Morrison, I. Dobson, *Solvents: reviewing the future*, *Polym. Paint Colour J.*, Novembro (1996) 14
25. *Geneve protocol to the 1979 Stockholm convention on long range transboundary air pollution*, UNECE, Geneva, Switzerland, 1991.
26. T. A. Misev, *New developments in binders for water-based, high solids and powder paints as preventive possibilities to meet the requirements of the coming council directive*, *Double Liaison*, n° 490-491 (1997) 38
27. C. Canning, *The powder coatings market*, *Coatings World*, Março (1998) 32
28. Doren, Freitag, Stoye, *Water-Borne Coatings*, Hanser, Munich, 1994
29. A. D. Brock, *Environment-friendly paints: their technical (im)possibilities*, *Prog. Org. Coat.*, 22 (1993) 55
30. *The toxicology of glycol ethers and its relevance to man: an up-dating of ECETOC technical report n° 4, Technical Report n° 17*, ECETOC-European Chemical Industry Ecology & Toxicology Centre, Bruxelles, 1985

31. H. Koßmann, *BASF Technical Information TI/ED 1584, The formulation of aqueous anticorrosive paints*, Dezembro 1991
32. H. Koßmann, *BASF Technical Information TI/ED 1297, Aqueous air-drying anticorrosion coatings*, Novembro 1987
33. S. Farrokhpay, *Revestimentos estireno-acrílicos para estruturas metálicas chapeadas, Pinturas Y Acabados*, Março (1997) 8
34. J. M. Martín, F. L. Mateos, E. B. Rodríguez, *Pinturas anticorrosivas al agua para protección industrial, Pinturas Y Acabados*, 8
35. R. Patel, *High performance water-based metal protection coatings, Polym. Paint Colour J.*, Novembro (1996) 23
36. M. Chapman, *Water-based anti-corrosive systems, Surf. Coat. Int.*, 7 (1994) 297
37. F. L. Fragata, E. Spengle, I. Margarit, O. R. Mattos, *Tintas anticorrosivas de baixo índice de toxidez – avaliação do desempenho através de técnicas convencionais e de impedância electroquímica, Corrosão e Protecção de Materiais*, 16 (1997) 13
38. H. Warson, *Emulsion polymerisation: developments since 1980, Polym. Paint Colour J.*, Junho (1998) 16
39. A. R. Marrion (ed.), *The Chemistry and Physics of Coatings*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994, p. 144
40. J. W. Vanderhoff *et al.*, *Adv. Chem.*, 34 (1962) 32
41. R. M. Rynders, C. R. Hegedus, A. G. Gilicinski, *Characterisation of particle coalescence in waterborne coatings using atomic force microscopy, J. Coat. Technology*, 67 (1995) 59

42. A. G. Gilicinsky, C. R. Hegedus, *New applications in studies of waterborne coatings by atomic force microscopy*, *Prog. Org. Coat.*, 32 (1997) 81
43. M. Joanicot, V. Granier, K. Wong, *Structure of polymers within the coating: an atomic force microscopy and small angle neutrons scattering study*, *Prog. Org. Coat.*, 32 (1997) 109
44. D. Randall, *Recent advances in coalescing solvents for waterborne coatings*, *Polym. Paint Colour J*, Junho (1998) 12
45. J. W. Vanderhoff, *Mechanism of film formation of latices*, *Br. Polym. J.*, 2 (1970) 161
46. E. W. Orr, *Performance Reengineering in environmentally friendly coatings*, *Coatings World*, Março (1998) 57
47. J. H. Bieleman, *Trouble-shooting with multi-functional additives*, *Polym. Paint Colour J.*, Maio (1993) 235
48. E. W. Orr, *Using additives to formulate environmentally friendly coatings*, série de 4 artigos publicados na revista *Coatings World* entre Maio e Dezembro de 1997.
49. D. J. Cartridge, *Dispersants pour systèmes pigmentaires aqueux*, *Double Liaison*, 478 (1995) 70
50. E. Wallhorn, W. Heilen, S. Silber, *Defoamers – nothing but empirical results?*, *European Coatings Journal*, Outubro (1997)
51. J. Mazanek, U. Thies, *PU Thickeners for aqueous coatings*, *European Coatings Journal*, Março (1995) 122
52. J. H. Bieleman, *Action mechanisms and use of PUR thickeners in aqueous paints and coatings*, *Technical Service Report 7.01E*, Servo Delden BV

53. Borges Florêncio, *A Corrosão e a Protecção de Materiais (curso), Vol. IV – Ensaios de Corrosão*, INII, Luanda, 1970, p. 9
54. B. R. Appleman, *Survey of accelerated test methods for anti-corrosive coatings performance*, *J. Coat. Technology*, 62 (1990) 57
55. A. T. Kuhn (ed.), *Techniques in Electrochemistry, Corrosion and Metal Finishing – A Handbook*, Wiley, Chichester, 1987
56. I. Fonseca, *Métodos electroquímicos em corrosão, Corrosão e Protecção de Materiais*, 7 (1988) 139
57. J. N. Murray, *Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Parte I. Introduction and generalities regarding electrochemical testing of organic coatings*, *Prog. Org. Coat.*, 30 (1997) 225
58. J. N. Murray, *Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Parte II: Single test parameter measurements*, *Prog. Org. Coat.*, 31 (1997) 255
59. F. Wormwell, D. M. Brasher, *Electrochemical studies of protective coatings on metals. Part I – Electrode potential measurements on painted steel*, *J. Iron Steel Inst.*, 162 (1949) 129
60. J. Wolstenholme, *Electrochemical methods of assessing the corrosion of painted metals – A review*, *Corros. Sci.*, 13 (1973) 521
61. G. W. Walter, *A critical review of d.c. electrochemical tests for painted metals*, *Corros. Sci.*, 26 (1986) 39
62. *Evaluation of organic coatings by electrochemical impedance measurements*, Application Note AC-2, EG&G Princeton Applied Research, Electrochemical Instruments Group.

63. A. Amirudin, D. Thierry, *Comparative evaluation of alkyd, bituminous, and epoxy paints on steel in chloride media by impedance spectroscopy*, Br. Corros. J, 26 (1991) 195
64. F. Wormwell, D. M. Brasher, *Electrochemical studies of protective coatings on metals. Part II – Resistance and capacitance measurements on painted steel immersed in sea water*, J. Iron Steel Inst., 163 (1950) 141
65. D. M. Brasher, A. H. Kingsbury, *Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake*, J. Appl. Chem., 4 (1954) 62
66. Z. Kolek, *Characterization of water penetration inside organic coatings by capacitance measurements*, Prog. Org. Coat., 30 (1997) 287
67. U. Bertocci, F. Huet, *Noise analysis applied to electrochemical systems*, Corrosion 51 (1995) 131
68. H. Xiao, F. Mansfeld, *Evaluation of coating degradation with electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise analysis*, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 2332
69. M. Kendig, J. Scully, *Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals*, Corrosion, 46 (1990) 22
70. J. Titz, G. H. Wagner, H. Spähn, M. Ebert, K. Jüttner, W. J. Lorenz, *Characterization of organic coatings on metal substrates by electrochemical impedance spectroscopy*, Corrosion, 46 (1990) 221
71. F. Mansfeld, *Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings*, J. Appl. Electrochem., 25 (1995) 187
72. F. Mansfeld, M. W. Kending, S. Tsai, *Evaluation of corrosion behavior of coated metals with ac impedance measurements*, Corrosion, 38 (1982) 478

73. F. Mansfeld, C. H. Tsai, *Determination of coating deterioration with EIS – I. Basic relationships*, *Corrosion*, 47 (1991) 958
74. U. Rammelt, G. Reinhard, *Characterization of active pigments in damage of organic coatings on steel by means of electrochemical impedance spectroscopy*, *Prog. Org. Coat.*, 24 (1994) 309
75. P. L. Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizzi, *Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion*, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 1073
76. J. Hubrecht, J. Vereecken, M. Piens, *Corrosion monitoring of iron, protected by an organic coating, with the aid of impedance measurements*, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2010
77. P. Carbonini, T. Monetta, L. Nicodemo, P. Mastronardi, B. Scatteia, F. Bellucci, *Electrochemical characterization of multilayer organic coatings*, *Prog. Org. Coat.*, 29 (1996) 13
78. I. Thompson, D. Campbell, *Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates*, *Corros. Sci.*, 36 (1994) 187
79. E. P. M. van Westing, G. M. Ferrari, J. H. W. de Wit, *The determination of coating performance with impedance measurements – I. Coating polymer properties*, *Corros. Sci.*, 34 (1993) 1511
80. M. E. M. Almeida e Mário G. S. Ferreira (eds.), *Corrosão Atmosférica – Mapas de Portugal*, INETI, Lisboa, 1998, p. 142
81. M. G. S. Ferreira, *Controlo da corrosão pelo método da impedância electroquímica*, *Corrosão e Protecção de Materias*, 2 (1983) 4
82. J. E. B. Randles, *Kinetics of rapid electrode reactions*, *Discuss. Faraday Soc.*, 1 (1947) 11

83. J. L. Dawson, D. G. John, *Diffusion impedance – an extended general analysis*, *J. Electroanal. Chem.*, 110 (1980) 37.
84. Brett e Brett, *Electroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações*, Almedina, Coimbra, 1996, p. 258
85. A. Amirudin, D. Thierry, *Application of electrochemical impedance spectroscopy to study de degradation of polymer-coated metals*, *Prog. Org. Coat.*, 26 (1995) 1
86. D. M. Brasher, T. J. Nurse, *Electrical measurements of immersed paint coatings on metal. II. effect of osmotic pressure and ionic concentration of solution on paint breakdown*, *J. Appl. Chem.*, 9 (1959) 96
87. M. Stern, A. L. Geary, *Electrochemical polarization, 1. Theoretical analysis of the shape of polarization curves*, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56
89. L. M. Callow, J. A. Richardson, J. L. Dawson, *Corrosion monitoring using polarisation resistance measurements, I. Techniques and correlations*, *Br. Corros. J.* 11 (1976) 123
90. K. Hladky, L. M. Callow, J. L. Dawson, *Corrosion rates from impedance measurements: an introduction*, *Br. Corros. J.* 15 (1980) 20
91. I. Epelboin, M. Keddam, H. Takenouti, *Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion*, *J. Appl. Electrochem.* 2 (1972) 71
92. G. W. Walter, *A Review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*, *Corros. Sci.*, 26 (1986) 681
93. ASTM B-117-94, *Standard Practice for Operating salt spray (fog) testing apparatus*, American Society for Testing and Materials, Filadélfia, 1995

94. ASTM D 714-87, *Standard Test Method for Evaluation degree of blistering of paints*, American Society for Testing and Materials, Filadélfia, 1988
95. ASTM D 610-85, *Standard Test Method for Evaluation degree of rusting on painted steel surfaces*, American Society for Testing and Materials, Filadélfia, 1988
96. H. H. Ulihg (ed.), *The Corrosion Handbook*, , Wiley, New York, 1948, p. 978
97. U. R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific principles and practical applications*, Arnold, London, 1960, p. 807
98. E. V. Schmid, *Exterior Durability of Organic Coatings*, FMJ, Surrey, 1988, p. 219
99. G. P. Bierwagen, *Reflections on corrosion control by organic coatings*, *Prog. Org. Coat*, 28 (1996) 43

APÊNDICES

APÊNDICE 1

PROCEDIMENTOS DE ENSAIO USADOS NO CONTROLO DE QUALIDADE DAS TINTAS

As tintas fabricadas foram sujeitas a um controlo de qualidade, durante as fases de fabrico e aplicação, podendo os parâmetros testados ser divididos em quatro grupos:

- i) **características de fabrico:** rapidez e economia de meios na dispersão dos pigmentos, formação de espuma, viscosidade da pasta de moagem;
- ii) **características da tinta enquanto produto líquido:** viscosidade, densidade, pH, estabilidade da tinta (existência ou não de sedimentação e de separação de resina à superfície), aplicabilidade e lacagem tanto em aplicações à trincha como à pistola, tempo de secagem;
- iii) **características da película seca:** dureza, aderência ao substrato ferroso, existência de defeitos (bolhas e buracos provocadas por espuma, crateras devidas a má molhagem do substrato, vergadas de trincha, escorridos), tempo de endurecimento, repintura com tintas de base solvente e base aquosa, resistência do filme a ensaios de impacto, dobragem e lixagem;
- iv) **características de resistência à corrosão:** testadas no final, por corrosão acelerada em cabina de nevoeiro salino, espectroscopia de impedância electroquímica e exposição ao ambiente natural.

Descrevem-se seguidamente as normas seguidas na avaliação de cada parâmetro.

1. Grau de moagem do pigmento e grau de finura da tinta

ASTM D 1210-79, Standard Test Method for Fineness of Dispersion of Pigment-Vehicle Systems.

2. Densidade

ASTM D 1475-90, Standard Test Method for Density of Paint, Varnish, Laquer, and Related Products.

3. Viscosidade Stormer

NP-234 (1961), Tintas e Vernizes. Medição da viscosidade com o viscosímetro de Stormer.

ASTM D 562-81, Standard Test Method for Consistency of Paints Using the Stormer Viscometer.

4. Viscosidade copo Ford IV

NP-2020 (1983), Tintas e Vernizes. Avaliação da viscosidade aparente pela determinação do tempo de escoamento.

ASTM D 1200-88, Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup.

5. Teor em matéria não volátil

NP-1361 (1976), Tintas e Vernizes. Determinação dos teores de matérias voláteis e não voláteis.

ASTM D 2369-93, Standard Test Method for Volatile Content of Coatings.

ASTM D 2697-86, Standard Test Method for Volume Nonvolatile Matter in Clear or Pigmented Coatings.

6. Temperatura mínima de formação de filme (TMFF)

ASTM D 3793-89, Standard Test Method for Low-Temperature Coalescence of Latex Paint Films.

7. Separação de fases e estabilidade em estufa e ao meio ambiente

ASTM D 869-85, Standard Test Method for Evaluating Degree of Settling of Paint.

ASTM D 1849-80, Standard Test Method for Package Stability of Paint.

ASTM D 2574-93, Resistance of Emulsion Paints in the Container to the Attack by Microorganisms.

8. Secagem ao tacto

NP-187 (1960), Tintas e Vernizes. Tempos de secagem superficial e de endurecimento.

9. Aplicabilidade e lacagem.

NP-111 (1982), Defeitos na Pintura. Terminologia e definições.

10. Aderência (ao substrato metálico e repinturas)

NP-1903 (1986), Tintas e Vernizes. Apreciação da aderência. Método da quadrícula.

ASTM D 3359-93, Standard Test Method for Measuring Adhesion by Tape Test.

11. Dureza Pendular Konig

ASTM D 4366-92, Standard Test Method for Hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests.
NP-2400, Tintas e Vernizes. Ensaio de amortecimento do pêndulo.

12. Resistência a Impacto

ASTM D 2794-93, Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact).

13. Resistência à Dobragem

ASTM D 522-93a, Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings.

Outras normas:

NP-41 (1982), Tintas e Vernizes. Terminologia. Definições.

NP-504 (1968), Tintas e Vernizes. Painéis de aço para Ensaios.

NP-1360 (1976), Tintas e Vernizes. Exame e preparação das amostras para ensaio.

NP-1734 (1982), Tintas e Vernizes. Colheita de Amostras.

NP-1884 (1982), Tintas e Vernizes. Determinação da espessura da película.

NP-1886 (1982), Tintas e Vernizes. Condições de aplicação para ensaios.

APÊNDICE 2

FORMULAÇÕES DAS TINTAS ESTUDADAS

Apresenta-se neste apêndice as formulações das tintas usadas no trabalho. A formulação acrílica foi modificada para os estudos da influência da Concentração Volúmica de Pigmentos, pigmentos inertes e pigmentos anticorrosivos. As modificações para cada caso, bem como os parâmetros mantidos fixos, foram referidos no Capítulo 3, na secção relativa às formulações usadas.

Tabela A2.1. Formulação da tinta acrílica.

Componentes		massa (g)
Água	(solvente)	150,00
AMP-90	(molhante)	3,00
Bentone EW	(espessante inorgânico)	3,50
Agitan 260 (1:1 butilglicol)	(antiespuma)	4,00
Disp. Pig. A	(dispersante)	6,00
Butilglicol	(solvente coalescente)	10,00
Bayferrox 140 M	(pigmento)	49,50
Barite Diamelia 16	(carga)	44,50
Microtalco AT1	(carga)	35,00
Phosphinox PZ 06*	(pigmento anticorrosivo)	70,00
Maincote PR-71	(resina)	466,00
Água	(solvente)	94,00
Butilglicol	(solvente coalescente)	40,00
Agitan 260 (1:1 butilglicol)	(antiespuma)	8,00
NaNO ₂ (15 %)	(inibidor de <i>flash-rust</i>)	10,00
Ser Ad FX-1010 (67 %)	(espessante associativo)	6,50
Total		1000,00
CVP		25 %
Sólidos (massa)		45 %

* Fosfato de zinco

Tabela A2.2. Formulação da tinta estireno-acrílica.

Componentes		massa (g)
Água	(solvente)	130,00
Irgacor 252 FC (32 %)	(inibidor de <i>flash-rust</i>)	6,00
Disp. Pig. A	(dispersante)	3,00
NH ₃ (aq.) (25 %)		1,00
Butilglicol	(solvente coalescente)	30,00
TiO ₂ R-902	(pigmento)	130,00
Microtalc AT 1	(carga)	110,00
Phosphinox PZ 06*	(pigmento anticorrosivo)	70,00
Byk 024	(antiespuma)	0,50
Neocryl XK-62	(resina)	607,00
Butilglicol	(solvente coalescente)	20,00
Byk 024	(anti-espuma)	1,00
Collacral PU 85	(espessante)	7,00
Total		1115,50
CVP		27 %
Sólidos (massa)		51 %

* Fosfato de zinco

Tabela A2.3. Formulação da tinta alquídica.

Componentes		massa (g)
Setal 6001 AQ-45	(resina)	270,00
Surfynol 104 E	(dispersante)	5,00
TiO ₂ Crystal 100	(pigmento)	100,00
Barita Diamelia 16	(carga)	100,00
Microtalc AT1	(carga)	110,00
Phosphinox PZ 06*	(pigmento anticorrosivo)	100,00
Irgacor 252 FC (32 %)	(inibidor de <i>flash-rust</i>)	10,00
Byk 024	(antiespuma)	3,00
Exkin n° 2	(anti-peles)	4,00
Setal 6001 AQ-45	(resina)	230,00
NUSA Co 10 % AQ	(secante)	3,50
NUSA Ca 4 % AQ	(secante)	8,50
SER AD FX-1010 (67 %)	(espessante)	1,00
Água	(solvente)	20,00
Total		965,00
CVP		34 %
Sólidos (massa)		64 %

* Fosfato de zinco

Tabela A2.4. Formulação da tinta de éster de epóxido.

Componentes		massa (g)
Água	(solvente)	110,00
Disp. Pig. A	(dispersante)	4,50
AMP-90	(molhante)	2,50
Byk 024	(antiespuma)	1,00
Bayferrox 140 M	(pigmento)	100,00
Phosphinox PZ 06*	(pigmento anticorrosivo)	70,00
Microtalco AT1	(carga)	62,00
Lusomya 2 extra	(carga - calcite)	55,00
Wacker HDK T40	(sílica)	5,00
Resydrol VWE 4380	(resina)	432,00
Octoato Co 10 %	(secante)	2,20
Octoato Ca 5 %	(secante)	4,40
Exkin n° 2	(anti-peles)	4,00
Mowilith VDM 7410	(resina)	141,00
NaNO ₂ (15 %)	(inibidor de <i>flash-rust</i>)	9,00
Byk 024	(antiespuma)	1,00
Acrysol RM-8 (50 %)	(espessante)	5,00
	Total	998,10
	CVP	28 %
	Sólidos (massa)	51 %

* Fosfato de zinco

Tabela A2.5. Formulação da tinta de acabamento (ACAB).

Componentes		massa (g)
Setal EPL 4693	(resina alquídica)	363,40
NUSA Co 10 %	(secante)	5,00
NUSA Ca 4 %	(secante)	10,00
Exkin n° 2	(anti-peles)	2,00
Surfynol 104-E	(dispersante)	5,00
Crystal PGM 100 (TiO ₂)	(pigmento)	232,60
Setal EPL 4693	(resina)	363,40
Exkin n° 2	(anti-peles)	2,00
Byk 024	(antiespuma)	3,50
Fluorad FC 129 (10 %)	(anti-crateras)	5,20
Ser Ad FX-1010 (67 %)	(espessante)	3,50
Água	(água)	...
	Total	1000,00
	CVP	17 %
	Sólidos (massa)	49 %

Tabela A2.6. Primários de base solvente da Fábrica de Tintas 2000 Lda usados.

Primário	Composição Genérica		CVP ^a	Sólidos ^b
	Resina	Pigmentos		
Com pigmento anticorrosivo	alquídica modificada em solvente orgânico	fosfato misto de zinco e ferro, óxido de ferro, calcite e talco	45 %	55 %
Sem pigmento anticorrosivo	alquídica modificada em solvente orgânico	óxido de ferro, calcite e talco	45 %	70 %

a, concentração volúmica de pigmentos; b, percentagem em massa

APÊNDICE 3

CARACTERÍSTICAS DOS CONSTITUINTES ESTUDADOS

Tabela A3.1. Resinas estudadas.

Resina	Nome Comercial	Fabricante	Descrição
Acrílica	Maincote PR-71	Rohm and Haas	polímero acrílico em dispersão aquosa, 50 % de sólidos
Estireno-acrilato	Neocryl XK-62	Zeneca resins	copolímero de estireno e acrilato em dispersão aquosa, 42 % de sólidos
Alquídica	Setal 6001 AQ-45	Akzo Nobel	resina alquídica em emulsão aquosa, 45 % de sólidos
Éster de epóxido	Resydrol VWE 4380/35	Vianova resins	resina epoxídica esterificada, em emulsão aquosa, 35 % de sólidos

Tabela A3.2. Características das resinas estudadas.

Resina	PH	Viscosidade (cP)	Densidade	TMFF (°C)	Sólidos (% massa)
Acrílica	8 a 9	120	1,04	12.8/13.5	51,8
Estireno-acrilato	7 a 8	60/70	1,04	30/32	41,5
Alquídica	7 a 8	670/80	1,06	-1	44,2
Éster de epóxido	8 a 9	1300	1,01	-1	34,5

Tabela A3.3. Pigmentos anticorrosivos estudados.

Nome	Nome Comercial	Fabricante	Descrição
Fosfato de Zinco	Heucophos ZPZ	Heubach	fosfato de zinco com modificação orgânica
Sílica permutadora	Shieldex AC 5	Grace	sílica permutadora de cátions cálcio
Fosfossilicato	Halox SZP 391	Hammond	fosfossilicato de cálcio, estrôncio e zinco

Tabela A3.4. Características dos pigmentos anticorrosivos estudados.

Nome	Composição		Tamanho médio da partícula	densidade	Absorção de óleo	PH
Fosfato de Zinco A	56%	Zn	3 μm	3,5	20	7
	38%	PO ₄				
	0,3%	org.				
	9,5%	H ₂ O crist.				
Sílica permutadora de cátions Ca ²⁺	6 %	Ca	3,8 / 5,2 μm	1,8	60	8,8 a 9,8
Fosfossilicato de Ca, Sr, Zn	41,9%	ZnO	2 μm	3,24	26 (31)	7,4
	14,7%	CaO				
	14,7%	SiO ₂				
	4,5%	SrO				
	5,5%	H ₂ O crist.				
	17,7%	P ₂ O ₅				

Tabela A3.5. Pigmentos inertes estudados.

Nome	Nome Comercial	Fabricante	Descrição
Óxido de Ferro	Bayferrox 140 M	Bayer	óxido de ferro vermelho sintético 90-96 % γ -Fe ₂ O ₃
Talco	Microtalco AT1	Norwegian Talc	talco, Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ e magnesite, MgCO ₃ ; 60/40 (em massa)
Barite	Barita Diamelia 16	Micronor	barite, BaSO ₄

Tabela A3.6. Características dos pigmentos inertes estudados.

Nome	Forma	Granulometria (μ m)	d ⁽¹⁾	Abs. Óleo ⁽²⁾ (g/100g)	Á. Sup. ⁽³⁾ (m ² /g)	pH
Óxido de ferro	esférica	0,3	5,0	0,9 - 1,2	24	5,8
Talco	lamelar e granular	100 % < 45 48 % < 5 20 % < 2	2,90	40	6,6	9,5
Barite	granular	D50 = 6 0,5 % > 45 98 % (0-16 μ m)	4,4	10/12	—	6 a 8

(1) densidade; (2) absorção de óleo; (3) área superficial

Tabela A3.7. Aditivos estudados.

Aditivos	Nome comercial	Fabricante	Descrição
Dispersante	Disp. Pig. A	BASF	poliacrilato de amónio em solução aquosa a 30 %
Espessante	Ser Ad FX-1010	Servo Delden	polímero poliuretano numa solução a 50% de água e glicóis

ERRATA

página	linha	onde se lê	deve ler-se
30	13	ambas	ambos
37	14	borrachas	borracha
37	18	impermeabilizantes	barreira
39	28	anódica e catódica	de oxidação e de redução
46	23	usar	usarem
47	12	resumiam-se	resumiram-se
48	1	incluídas tornar	incluídas para tornar
48	27	resina	resinas
49	25	como também	quer
53	15	descreve-se	descrevem-se
53	17	dispersantes substâncias	dispersantes são substâncias
53	última	têm ambas as funções.	têm ambas as funções, molhante e dispersante.
58	5	comportamento	deslocamento
67	1	$8,86 \times 10^{-14} / \text{cm}^{-1}$	$8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
68	13	escolhe	escolhem
75	9	...uma precisão de 1 μmuma precisão de 1 μm . A espessura das tintas aplicadas foi de $50 \pm 5 \mu\text{m}$.
76	7	foi efectuada	foram efectuados
78	7	e se iniciou o ensaio.	e se iniciou o ensaio. A espessura das tintas foi de $50 \pm 5 \mu\text{m}$. Espessuras diferentes são referidas no texto.
81	última	...(primário + acabamento).	...(primário + acabamento). Todos os valores apresentados referem-se à área exposta, $10,2 \text{ cm}^2$.
86	1	resinas	às duas tintas anteriores
96	5	o parâmetro	o principal parâmetro
98	última	baixo apresentada	baixos apresentados
105	9	permitiu	permitiram
109	7	idênticos aos	consistentes com os