UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação Mestrado Profissional
Tecnologia em Química e Bioquímica

ÁLANN DE OLIVEIRA PIAGENTINI BRAGATTO

Sistema de pintura anticorrosiva monocomponente aplicado diretamente sobre o metal substituto ao sistema tradicional de três componentes - Desenvolvimento e avaliação de formulações de tinta base água

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

01/03/2018

ÁLANN DE OLIVEIRA PIAGENTINI BRAGATTO

Sistema de pintura anticorrosiva monocomponente aplicado diretamente sobre o metal substituto ao sistema tradicional de três componentes - Desenvolvimento e avaliação de formulações de tinta base água

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências, Área de Concentração Tecnologia em Química e Bioquímica

Orientador : Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

B813s	<p>Bragatto, Álann de Oliveira Piagentini</p> <p>Sistema de pintura anticorrosiva monocomponente aplicado diretamente sobre o metal substituto ao sistema tradicional de três componentes - Desenvolvimento e avaliação de formulações de tinta base água / Álann de Oliveira Piagentini Bragatto. - São Paulo, 2018.</p> <p>134 p.</p> <p>Mestrado Profissional - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.</p> <p>Orientador: Torresi, Roberto Manuel</p> <p>1. Tinta anticorrosiva. 2. Tinta base água. 3. Compostos orgânicos voláteis. 4. Corrosão. 5. Fosfato de zinco. I. T. II. Torresi, Roberto Manuel, orientador.</p>
-------	--

*A todos que acreditam na educação e na ciência como um
instrumento de mudança.*

AGRADECIMENTOS

À minha noiva Luciana Magrini, por toda paciência e incentivo ao longo destes anos, principalmente na fase final deste trabalho, quando mais precisei do seu apoio.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram e incentivaram o estudo, e além de tudo, proporcionaram condições para que eu sempre pudesse me dedicar ao que eu realmente queria.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi, pelos ensinamentos, orientações, paciência e confiança ao longo do desenvolvimento do trabalho.

À Profa. Dra. Susana Inés Córdoba de Torresi, minha orientadora nos tempos de iniciação científica e que muito me ajudou durante o período de graduação.

A todos os amigos do LME que me ajudaram na realização dos testes e interpretação de resultados, em especial ao Vinicius Gonçalves, Jadielson Antônio, Fabian Pastrian, Aruã Clayton e André Baraldi.

À Archroma, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho. Aos amigos que fiz na Clariant/Archroma, em especial à Adriana Potenza e Pablo Cadavid, que me incentivaram e apoiaram no início do desenvolvimento deste trabalho. À Gisela Barona e Ângelo Andrade, que me apoiaram nos momentos finais de conclusão deste trabalho. Aos amigos de laboratório, Leandro Lima, Luciana Vaquero, Fabiano Barros, pelas discussões e momentos de descontração. À Grazielle Castro, por toda ajuda na condução dos testes. Ao amigo Pablo Solis, por todas as discussões e ajuda sobre o tema. Ao Melfi, por todo suporte e ajuda que possibilitaram a realização dos testes. Aos amigos Douglas Ramos, Elias Miranda, Nelson Júnior e Reinaldo Sampaio, pelas risadas durante os cafés, almoços e churrascos ao longo destes anos.

À Profa. Dra. Denise de Freitas Siqueira Petri, por todo incentivo e suporte que proporciona aos alunos do Mestrado Profissional, pelas aulas na disciplina de Colóides e por suas orientações no Exame de Qualificação.

À Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki, por suas sugestões no Exame de Qualificação, pelas aulas na disciplina de Corrosão e por todo o suporte para a realização dos testes de Salt Spray.

A todos os amigos de profissão de outras empresas que gentilmente forneceram-me matérias primas e material técnico que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho, além das conversas e troca de ideias.

Aos novos amigos da Weber Saint-Gobain.

Aos amigos da Pro Balance, que tornam os meus dias mais leves (ou mais pesados?) e divertidos.

RESUMO

Bragatto, A.O.P. **Sistema de pintura anticorrosiva monocomponente aplicado diretamente sobre o metal substituto ao sistema tradicional de três componentes - Desenvolvimento e avaliação de formulações de tinta base água.** 2018.134p. Dissertação (Mestrado Profissional) - Programa de Pós-Graduação de Tecnologia em Química e Bioquímica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O trabalho desenvolvido tem como objetivo avaliar um sistema de pintura anticorrosiva aplicado diretamente sobre o metal, sistema DTM, em relação a um sistema tradicional, composto por Primer, Intermediário e Top Coating, ambos base solventes e destinados para aplicações arquitetônicas, e propor o desenvolvimento e avaliação de formulações base água substitutas à base solvente, procurando-se determinar a influência de determinados componentes presentes nas formulações, tais como o dióxido de titânio, fosfato de zinco, caulim, inibidor de corrosão orgânico e agente reticulante nas propriedades anticorrosivas da tinta. São realizadas avaliações das propriedades anticorrosivas das tintas por meio de medidas de potencial de circuito aberto (E_{OCP}), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina. Além das propriedades anticorrosivas, as tintas DTM base água formuladas são avaliadas comparativamente à tinta DTM base solvente em outras propriedades, particularmente em relação à resistência à água, por meio de medidas de absorção de água, permeabilidade ao vapor d'água e determinação do ângulo de contato, e em relação às propriedades estéticas, tais como o poder de cobertura de tinta úmida e seca. Os resultados demonstram que o sistema DTM base

solvente apresenta desempenho anticorrosivo equivalente ao sistema tradicional. Dentre as formulações base água avaliadas, verifica-se que o uso do fosfato de zinco como pigmento anticorrosivo e de um agente reticulante na formulação é fundamental para se obter um desempenho anticorrosivo satisfatório. Também é demonstrado que a resistência à água dos filmes é um fator fundamental a ser melhorado nas tintas base água para que se possa obter resultados satisfatórios em relação à resistência à corrosão para longos períodos de exposição como o obtido para o sistema base solvente.

Palavras-chave: Tinta anticorrosiva, Tinta DTM, Tinta base água, Compostos Orgânicos Voláteis, Corrosão, Fosfato de zinco

ABSTRACT

Bragatto, A.O.P. **Anticorrosive one component paint system applied directly on metal in substitution to three components traditional system - Development and evaluation of water based paints.** 2018. 134p. Professional Master Thesis - Graduate Program Technology in Chemistry and Biochemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The developed work aims to evaluate an anticorrosive paint system applied directly on metal, DTM system, in relation to a traditional three components paint system, composed by Primer, Intermediary Coating and Top Coating - both systems solvent based and intended to architectural applications. The work also aims to develop and evaluate water based DTM paint formulations in substitution to solvent based paint system, determining the influence of some components present in the formulations, such as titanium dioxide, zinc phosphate, kaolin, organic corrosion inhibitor and a crosslinker agent, in the anticorrosive properties of the paint. The anticorrosive properties of the paint are evaluated by open circuit potential measures (E_{OCP}), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and accelerated corrosion test in the salt-spray chamber. Besides the anticorrosive paints properties, water based DTM formulated paints are compared to solvent borne DTM paint in other properties, particularly in relation to water resistance, by measures of water absorption, water vapor permeability and contact angle, and also in relation to aesthetic properties, such as dry and wet hiding power. The results demonstrated that anticorrosive performance of solvent borne DTM paint system is similar to the solvent borne traditional paint system. In relation to formulated

water based DTM paints, it was observed that the use of zinc phosphate as an anticorrosive pigment and a crosslinker agent in the formulation is essential to obtain a satisfactory anticorrosive performance. It is also demonstrated that the paint films water resistance is a fundamental property to be improved in water based paints in order to obtain satisfactory results in relation to corrosion resistance for long periods of exposure, just as observed for solvent borne system.

Keywords: Anticorrosive paint, DTM paint, Water based paint, Volatile Organic Compounds, Corrosion, Zinc phosphate

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAFATI	Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas
ASTM	American Society for Testing and Materials
COV	Composto Orgânico Volátil
DIN	Deutsches Institut für Normung
DTM	Direct to Metal
EHS	Environment, Health & Safety
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
E_{OCP}	Potencial de circuito aberto
EPA	Environmental Protection Agency
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
ISO	International Organization for Standardization
NACE	National Association of Corrosion Engineers
PIB	Produto Interno Bruto
SCAQMD	South Coast Air Quality Management District
SHE	Standard Hydrogen Electrode
T_G	Temperatura de Transição Vítrea
TMFF	Temperatura Mínima de Formação de Filme
UR	Umidade Relativa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistemas de pintura anticorrosiva: Revestimento utilizado, função e ilustração.

Figura 2. Emissão de COV's (Compostos Orgânicos Voláteis), em toneladas por dia, de acordo com a fonte de emissão, correspondente para o estado da Califórnia, Estados Unidos, nos anos de 2007 e 2012. Tabela extraída do estudo "Appendix III, Air Quality Management Plan, 2012 AQMP, Base and Future Year Emission Inventory", South Coast Air Quality Management District, December 2012.

Figura 3. Estrutura química do agente reticulante CoatOsil MP 200 – Imagem extraída da apresentação COATOSIL MP 200 EPOXY SILANE OLIGOMER: STUDY OF WATERBORNE SYSTEM FOR GLASS COATING, Rosemeire Ciro, Junho de 2017.

Figura 4. Diferentes circuitos elétricos para revestimentos orgânicos – imagem extraída de A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Springer Science+Business Media New York 2014, Chapter 11, Coatings and Paints, figura 11.1.

Figura 5. Ilustração do ângulo de contato, representado por θ – Imagem extraída de Ângulo de contato e energia de superfície, disponível em <http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm>, acesso em 13/02/2018.

Figura 6. Sistema utilizado para determinação da permeabilidade ao vapor d'água.

Figura 7. Avaliação do potencial de circuito aberto vs. Ag/AgCl em solução NaCl 3,0% em função do tempo de imersão – Padrão 1 e Padrão 2.

Figura 8. Diagramas de Nyquist obtidos para os sistemas de revestimento Padrão 1 e Padrão 2, no momento inicial do teste de EIS. Medida realizada no E_{OCP} . Área da amostra = $9,9 \text{ cm}^2$.

Figura 9. Circuito elétrico equivalente aos diagramas de Nyquist obtidos na Figura 8.

Figura 10. Diagramas de Bode, $\log |Z|$ vs. $\log f$, obtidos para os sistemas de revestimento Padrão 1 e Padrão 2, em função do tempo de imersão em solução NaCl a 3,0%. Medida realizada no E_{OCP} . Área da amostra = $9,9 \text{ cm}^2$.

Figura 11. Avaliação de $|Z|$ em baixa frequência – 100 mHz – em função do tempo de imersão, em dias, em solução NaCl a 3,0% - Padrão 1 e Padrão 2.

Figura 12. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Padrão 2 - Início.

Figura 13. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Padrão 2 - Após 72 horas de exposição.

Figura 14. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Padrão 2 - Após 96 horas de exposição.

Figura 15. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Padrão 2 - Após 192 horas de exposição.

Figura 16. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Padrão 2 - Após 500 horas de exposição.

Figura 17. Avaliação da absorção de água das películas de tintas para três tempos de imersão em água – 24 horas, 72 horas e 7 dias.

Figura 18. Avaliação da permeabilidade ao vapor d'água das películas de tinta.

Figura 19. Avaliação do ângulo de contato das tintas – Ângulo de avanço, recesso e histerese.

Figura 20. Avaliação da aderência das tintas conforme norma ABNT NBR 11003 – Cura 24h.

Figura 21. Avaliação do potencial de circuito aberto - E_{OCP} – vs. Ag/AgCl das tintas base água formuladas e Padrão 1, em solução NaCl a 3,0%, em função do tempo de imersão..

Figura 22. Diagramas de Nyquist obtidos para todas tintas base água formuladas e para o Padrão 1, no momento inicial do teste de EIS. Medidas realizadas em E_{OCP} em solução NaCl a 3,0% em massa. Área da amostra = $9,9 \text{ cm}^2$.

Figura 23. Diagramas de Bode, $\log |Z|$ vs. $\log f$, obtidos para as tintas base água formuladas de melhor desempenho e para o Padrão 1, em função do tempo de imersão em solução NaCl a 3,0%. Medidas realizadas em E_{OCP} . Área da amostra = $9,9 \text{ cm}^2$.

Figura 24. Diagramas de Bode, $\log |Z|$ vs. $\log f$, obtidos para as tintas base água formuladas de pior desempenho, em função do tempo de imersão em solução NaCl a 3,0%. Medidas realizadas em E_{OCP} . Área da amostra = $9,9 \text{ cm}^2$.

Figura 25. Avaliação de $|Z|$ em baixa frequência – 100 mHz – em função do tempo de imersão, em dias, em solução NaCl a 3,0% - Padrão 1 e tintas base água de melhor desempenho.

Figura 26. Avaliação de $|Z|$ em baixa frequência – 100 mHz – em função do tempo de imersão, em dias, em solução NaCl a 3,0% - Tintas base água de pior desempenho.

Figura 27. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Tintas 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 9 - Início.

Figura 28. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Tintas 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 9 – Após 72 horas de exposição.

Figura 29. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Tintas 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 9 – Após 96 horas de exposição.

Figura 30. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Tintas 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 9 – Após 192 horas de exposição.

Figura 31. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Tintas 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 9 – Após 500 horas de exposição.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tintas base água acrílica – Avaliação da presença de Fosfato de zinco e Halox 515.

Tabela 2. Tintas base água acrílica – Avaliação da presença de Caulim #325 e Halox 515.

Tabela 3. Formulação das tintas avaliadas – Tintas 1,2,3,4,6,8 e 9.

Tabela 4. Resumo das amostras e espessuras de camada úmida aplicadas para avaliação.

Tabela 5. Valores de espessura seca das camadas formadas pelos sistemas de revestimento Padrão 1 e Padrão 2.

Tabela 6. Valores de R_c determinados para as amostras Padrão 1 e Padrão 2 no instante inicial.

Tabela 7. Avaliação de formação de bolhas conforme norma ASTM D714-02 – Padrão 1 e Padrão 2.

Tabela 8. Avaliação de corrosão na superfície da película conforme norma ASTM D610-08 – Padrão 1 e Padrão 2.

Tabela 9. Avaliação da estabilidade térmica das tintas formuladas.

Tabela 10. Avaliação do poder de cobertura de tinta úmida conforme ABNT NBR 14943.

Tabela 11. Avaliação do poder de cobertura de tinta seca obtida por extensão conforme ABNT NBR 15314.

Tabela 12. Classificação do grau de aderência das tintas sobre o substrato metálico.

Tabela 13. Valores de espessura seca das camadas formadas pelas tintas DTM avaliadas.

Tabela 14. Valores de Rc determinados para as amostras Padrão 1 e tintas base água 2, 4 e 9.

Tabela 15. Avaliação de formação de bolhas conforme norma ASTM D714-02 – Padrão 1 e Tintas base água formuladas.

Tabela 16. Avaliação de corrosão na superfície da película conforme norma ASTM D610-08 – Padrão 1 e Tintas base água formuladas.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
1.1. Corrosão e seu impacto econômico	21
1.2. Sistemas de pintura e propriedades requeridas por tintas anticorrosivas	22
1.3. Compostos Orgânicos Voláteis – COV's - Definição, importância dos COV's emitidos pelas tintas e impacto na saúde e ambiental	26
1.4. Componentes de uma tinta em emulsão base água	31
1.4.1. Componentes avaliados nas tintas formuladas no trabalho	31
1.4.1.1. Pigmento - Dióxido de titânio	31
1.4.1.2. Fosfato de Zinco	32
1.4.1.3. Caulim	34
1.4.1.4. Inibidor de corrosão orgânico	35
1.4.1.5. Agente reticulante	36
1.4.2. Demais componentes presentes na formulação	37
1.4.2.1. Ligante ou dispersão polimérica	37
1.4.2.2. Agente coalescente e solventes	37
1.4.2.3. Agente anti <i>Flash-Rust</i>	38
1.4.2.4. Dispersantes	39
1.4.2.5. Antiespumantes e Desespumantes	39
1.4.2.6. Agente alcalinizante	40
1.4.2.7. Espessante	40
1.4.2.8. Biocidas ou agentes preservantes	41
1.5. Desempenho exigido e Referências Normativas	42

1.6.	Técnicas utilizadas para caracterização de propriedades anticorrosivas ..	44
1.6.1.	Potencial de circuito aberto – Potencial de corrosão	44
1.6.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS	45
1.6.3.	Ângulo de contato	48
2.	OBJETIVOS	51
3.	PARTE EXPERIMENTAL	52
3.1.	Amostras avaliadas	52
3.1.1.	Amostras comerciais	52
3.1.2.	Amostras formuladas em Laboratório	52
3.2.	Preparação dos corpos de prova	55
3.2.1.	Substrato Padrão e Limpeza	55
3.2.2.	Aplicação das tintas	56
3.2.3.	Avaliação da espessura de camada seca	58
3.3.	Caracterização das propriedades físico-químicas das tintas	58
3.3.1.	Avaliação da estabilidade térmica das tintas formuladas	58
3.3.2.	Avaliação do poder de cobertura das tintas – Úmida e seca ..	59
3.3.3.	Avaliação da absorção de água pelo filme da película de tinta	60
3.3.4.	Avaliação da permeabilidade ao vapor	61
3.3.5.	Determinação da aderência	62
3.3.6.	Determinação do ângulo de contato	63
3.4.	Caracterização das propriedades anticorrosivas das tintas	64
3.4.1.	Avaliação das tintas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	64

3.4.2. Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1. Avaliação comparativa entre sistema tradicional base solvente e sistema DTM base solvente	68
4.1.1. Avaliação do desempenho anticorrosivo – Medidas de potencial de circuito aberto	68
4.1.2. – Avaliação do desempenho anticorrosivo – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	70
4.1.3. Avaliação do desempenho anticorrosivo - Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina	74
4.2. Avaliação das tintas DTM Base Água formuladas vs. Sistema DTM Base Solvente	78
4.2.1. Avaliação da estabilidade térmica das tintas formuladas	78
4.2.2. Avaliação do poder de cobertura das tintas – úmida e seca ...	81
4.2.3. Avaliação da resistência à água das tintas formuladas – Determinação da absorção de água, permeabilidade ao vapor d'água e ângulo de contato	82
4.2.4. Avaliação da aderência das tintas sobre o substrato	88
4.2.5. Avaliação do desempenho anticorrosivo – Medidas de potencial de circuito aberto	91
4.2.6. Avaliação do desempenho anticorrosivo – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	94
4.2.7. Avaliação do desempenho anticorrosivo – Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina	103

5. CONCLUSÕES	111
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
LISTA DE ANEXOS	119
Anexo A – ABNT NBR 11003 – Determinação da aderência	120
Anexo B – ASTM D714-02 – Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints	123
Anexo C - ASTM D610-08 – Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces	128
SÚMULA CURRICULAR	132

1. INTRODUÇÃO

1.1 Corrosão e seu impacto econômico

“Corrosão é o processo em que um metal é transformado do estado metálico para uma forma combinada (produto de corrosão), por uma interação com o meio onde está inserido, levando-o a falha em serviço” (AOKI, I.V., 2006).

Para se ter uma ideia do impacto que os gastos com corrosão representam, a NACE International publicou um estudo em março de 2016, intitulado “International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technology (IMPACT)”, em que estima os gastos globais com corrosão em US\$ 2,5 trilhões, o equivalente a 3,4% do PIB mundial. Além disso, o estudo também demonstra que a implementação de medidas anticorrosivas poderia resultar em uma economia entre 15 e 35% do valor gasto com os danos causados pela corrosão, obtendo-se assim uma economia entre US\$ 375 -875 bilhões (INSPECTIONEERING, 2016).

No Brasil, não há um estudo que demonstre a quantidade de dinheiro gasta com corrosão, no entanto, estima-se que o gasto também atinja valores entre 3,5 e 4,0% do PIB nacional, alcançando-se assim cifras entre US\$ 62,9 – 71,8 bilhões (SILVA, 2017).

Diversos métodos de proteção podem ser utilizados a fim de se minimizar ou retardar ao máximo a corrosão dos metais, dentre os quais se destacam o uso de inibidores de corrosão e o uso de revestimentos anticorrosivos, que por sua vez, pode ser subdividido em revestimentos metálicos, inorgânicos e orgânicos (MATTOS, 2017). Todas as tintas avaliadas ao longo deste trabalho, base água ou base solvente, podem ser classificadas como revestimento orgânico anticorrosivo.

De acordo com a consultoria M&M (M&M, 2016), o mercado de revestimentos anticorrosivos irá atingir um valor de 30,04 bilhões de dólares em 2021. A maior parte

deste valor concentra-se na indústria marinha, seguido pelos setores de óleo e gás, industrial, automotivo e transporte e outros, como a indústria de alimentos e bebidas.

As tintas avaliadas neste trabalho, apesar das propriedades anticorrosivas que são a principal característica de interesse, são classificadas como arquitetônicas/imobiliárias devido à aplicação final se destinar para portas, janelas, grades, corrimãos e outras estruturas metálicas. De acordo com informações divulgadas pela ABRAFATI – Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI, 2018), o Brasil é um dos seis maiores mercados mundiais para tintas, tendo atingido um faturamento líquido de US\$ 3,396 bilhões em 2016 e um volume de litros de tintas produzido equivalente a 1,506 bilhão, sendo que o segmento de tinta imobiliária representa cerca de 84,7% do volume total (1,276 bilhão de litros) e 69% do faturamento (US\$ 2,352 bilhões). As tintas protetivas arquitetônicas, que hoje são representadas fundamentalmente pelos Fundos Anticorrosivos e Esmaltes - em sua grande maioria base solventes -, apesar de representarem uma pequeníssima parcela do volume/valor do mercado do segmento de tintas arquitetônicas, estão inseridas dentro de um mercado de altíssimo valor e volume, apresentando, por consequência, um valor considerável a ser explorado.

1.2. Sistemas de pintura e propriedades requeridas por tintas anticorrosivas

Revestimentos – *Coatings* – orgânicos podem ser utilizados para oferecer proteção a substratos metálicos. Existem dois mecanismos pelo qual o revestimento pode oferecer proteção ao substrato: via barreira mecânica, na qual o revestimento constitui uma barreira à permeabilidade de moléculas de água, oxigênio e íons, não permitindo que estes compostos cheguem à superfície do metal, e via mecanismo

eletroquímico, na qual um inibidor de corrosão, presente na formulação da tinta, realiza a passivação do metal, inibindo assim a corrosão que seria ocasionada pelas moléculas de água e íons que venceram a barreira física do revestimento. Estes mecanismos não atuam separadamente, mas sim em sinergia, de modo a proteger a superfície do metal do processo de corrosão (MALGORZATA, GNOT, 2004; NADERI, ATTAR, 2009).

Os revestimentos anticorrosivos orgânicos existentes diferenciam-se fundamentalmente quanto ao meio de dispersão, que pode ser orgânico (base solvente) ou água (base água) e quanto ao mecanismo de formação de filme promovido pela resina utilizada na formulação da tinta, que pode se dar por meio da polimerização das cadeias sob ação do calor, pela evaporação do solvente, por oxidação, pela reação entre os componentes da tinta ou por coalescência. No caso das tintas avaliadas ao longo deste trabalho, as que são classificadas como base solvente tem como mecanismo de formação de filme a oxidação, uma vez que são utilizadas resinas alquídicas modificadas em sua formulação; já as tintas formuladas, que são todas base água e utilizam como formador de filme uma dispersão polimérica acrílica, tem como mecanismo de formação de filme a coalescência (STEWART, HEARN, WILKINSON, 2000; WINNIK, 1997).

Avaliando-se as tintas base água formuladas com dispersões acrílicas, podem ser verificadas vantagens e desvantagens em relação ao uso das tintas base solventes tradicionalmente utilizadas. Como principais vantagens, pode-se citar em primeiro lugar a questão de EHS (*Environment, Health and Safety*) devido ao baixo conteúdo de solvente orgânico na formulação, o rápido tempo de secagem, bom desenvolvimento de dureza superficial e consequente baixa pega de sujeira na superfície, boa resistência química e alto grau de flexibilidade. Como principais desvantagens, tem o uso não

indicado para ambientes imersos em água, apresenta limitações quanto às condições climáticas de aplicação – temperatura e umidade relativa do ar-, requer uma excelente preparação da superfície metálica, está susceptível a problemas de espuma/bolhas e pode apresentar problemas de *Flash Rust*, a corrosão ocasionada no metal pela própria tinta úmida (ELIZALDE, AMTHOR, MOORE, 2010).

Os sistemas de pintura anticorrosiva podem ser formados por diferentes tintas/revestimentos e combinações de utilização entre si, a fim de obter as propriedades de proteção e acabamento desejadas. A Figura 1 ilustra os sistemas de pintura que podem ser utilizados, bem como a função de cada camada que compõem o sistema.

Revestimento	Função	Ilustração
Sistema A		
Top Coating ou Esmalte	Aspecto visual
	Aumento da Impermeabilização	
	Resistência à intempéries	
Intermediário	Barreira contra a umidade	
	Barreira a compostos químicos	
	Aumentar a espessura do filme	
Primer ou Fundo Anticorrosivo	Proteção anticorrosiva	
	Adesão à superfície do metal	
	Promoção de aderência à próxima camada	
Metal	Substrato	
Sistema B		
Top Coating ou Esmalte	Aspecto visual
	Impermeabilização	
	Resistência à intempéries	
Primer ou Fundo Anticorrosivo	Proteção anticorrosiva	
	Adesão à superfície do metal	
	Promoção de aderência à próxima camada	
Metal	Substrato	
Sistema C		
Tinta DTM – Direct to Metal ou Esmalte Dupla Ação	Aspecto visual
	Resistência à intempéries	
	Barreira contra a umidade	
	Barreira a compostos químicos	
Proteção anticorrosiva		
Metal	Substrato	

Figura 1. Sistemas de pintura anticorrosiva: Revestimento utilizado, função e ilustração.

Como pode ser observado pela análise da Figura 1, a utilização de um sistema de pintura anticorrosiva equivalente ao sistema C é mais vantajoso por requerer apenas a aplicação de uma camada de tinta. A utilização deste sistema possibilita redução do tempo de aplicação, uma vez que apenas uma tinta é aplicada ao invés de três, e oferece vantagens econômicas, já que a quantidade de produtos utilizados e o tempo de mão de obra são reduzidos. O principal desafio para que esta aplicação seja utilizada é conseguir que o desempenho de uma tinta *DTM, Direct To Metal* ou Esmalte Dupla Ação (Sistema C), seja equivalente ao de um sistema tradicional, constituído por *Primer/Intermediário/Top Coating* (Sistema A).

Atualmente no Brasil, duas empresas fabricantes de tinta oferecem produtos *DTM* ao consumidor final, no entanto, todos utilizam solventes orgânicos como meio de dispersão.

Sistemas de pintura anticorrosiva base água oferecem vantagens quando comparados a sistemas base solvente, como por exemplo, redução da emissão de compostos orgânicos voláteis (COV's), diminuição da exposição do aplicador a vapores de solventes tóxicos e redução do risco de incêndio em áreas confinadas (HAWKINS, SHEPPARD, WOOD, 1997; BETHENCOURT, 2003).

1.3. Compostos Orgânicos Voláteis – COV's - Definição, importância dos COV's emitidos pelas tintas e impacto na saúde e ambiental

Em âmbito global, é crescente o número de pesquisas que buscam a redução ou eliminação dos COV's nas formulações de tintas, independentemente da base química utilizada na formulação – dispersões acrílicas de alto desempenho, resinas alquídicas e

poliuretânicas base água, tintas epóxi ricas em zinco, fluoropolímeros, silicones e polisiloxanos, dentre outros (ELIZALDE, AMTOR, MOORE, 2010).

Além do impacto ambiental ocasionado pelos COV's, a exposição do ser humano aos COV's pode ocasionar diferentes efeitos sobre a saúde, que podem ser classificados em efeitos imediatos ou agudos e efeitos de longa exposição ou crônicos. Como efeitos agudos, a exposição aos COV's pode ocasionar dores de cabeça, irritação nos olhos, nariz e garganta, reação alérgica na pele, dificuldade respiratória, náuseas, confusão, perda de coordenação, tonturas, fadiga e hemorragia nasal. Já como efeitos crônicos, a longa exposição a COV's pode ocasionar danos ao coração, fígados e rins, danos ao sistema nervoso central e câncer (GREENGUARD CERTIFICATION, 2018). Como consequência, conclui-se que reduzir as emissões de COV's por tintas é de fundamental interesse para os aplicadores/pintores, uma vez que essas são as pessoas que ficam mais expostas aos vapores de solventes, e consequentemente, mais susceptíveis a desenvolverem problemas de saúde devido à exposição. Em seguida está o consumidor final, que em muitos casos, durante a obra/reforma do imóvel, está dentro de casa e também susceptível aos efeitos, principalmente aos efeitos agudos, ocasionados pelos COV's.

O primeiro fator a ser considerado quando se discute sobre COV's é a própria definição do que é COV, que pode variar de acordo com agências regulamentadoras de cada país. Nos Estados Unidos, a EPA (United States Environmental Protection Agency) define COV como qualquer composto de carbono, excetuando-se o dióxido de carbono, ácido carbônico, carbeto ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio, que participam de reações fotoquímicas atmosféricas, excetuando-se aqueles definidos pela própria EPA que apresentem reatividade fotoquímica negligenciável. Já a União

Européia define COV como qualquer composto orgânico que apresente um ponto de ebulição inicial inferior ou igual a 250°C, medido em condição padrão de pressão atmosférica a 101,3 kPa (IAQ, 2018).

Já o Green Seal, órgão de âmbito global, estabelece por meio da norma GS-11 – GREEN SEALTM STANDARD FOR PAINTS AND COATINGS, que a definição de COV é qualquer composto orgânico que apresente um ponto de ebulição inicial inferior ou igual a 280°C, medido em condição padrão de pressão atmosférica a 101,3 kPa. Esta norma, além de estabelecer a definição de COV, determina as metodologias para medição de COV em uma tinta por meio de normas ASTM e ISO, estabelece os limites aceitáveis de COV das tintas de acordo com sua aplicação final e ainda estabelece padrões de desempenho das tintas, também de acordo com a aplicação final da tinta (GS-11, 2013). No caso de tintas anticorrosivas, a norma estabelece que o limite máximo aceitável de COV na formulação é de 250 g.L⁻¹. Esta norma é interessante pois além de definir as questões de COV's, também estabelece limites/proibições quanto ao uso de componentes tóxicos e carcinogênicos na formulação da tinta.

No Brasil, não há nenhuma lei ou norma que estabeleça os limites máximos aceitáveis de COV nas formulações de tintas. Este item está em discussão no Comitê Brasileiro de Tintas – CB-164 da ABNT, por meio da revisão da norma ABNT NBR 11702 – Tintas para construção civil – Tintas para edificações não industriais – Classificação, que irá melhorar a definição das tintas de acordo com sua aplicação e também estabelecer o limite de COV aceitável. Pela ABNT, no ano de 2015, foi divulgada a norma que estabelece o método para determinação de COV's em tintas, norma ABNT NBR 16388 – Tintas para construção civil – Método de ensaio de tintas para edificações não industriais – Determinação do teor de compostos orgânicos

voláteis (COV) por cromatografia e gravimetria. Deve-se ressaltar que a norma brasileira estabelece que são considerados COV's os compostos com ponto de ebulição igual ou inferior a 250°C, de maneira semelhante à norma estabelecida pela União Européia.

No desenvolvimento do presente trabalho, adotou-se como definição de COV a mesma que a definida pelo Green Seal – compostos orgânicos com ponto de ebulição inicial igual ou inferior a 280°C.

O segundo fator a ser considerado na discussão de COV's é o impacto que as tintas arquitetônicas representam, em termos de porcentagem de emissão de COV's, em relação a outras fontes poluidoras, como por exemplo, os automóveis. Não há um estudo global sobre este ponto, no entanto, no estado da Califórnia, nos Estados Unidos, a SCAQMD – South Coast Air Quality Management District – publicou um estudo (SCAQMD, 2012) em que são avaliadas as emissões de COV's no estado da Califórnia de acordo com a fonte de emissão. Os valores publicados são mostrados na Figura 2 abaixo, correspondente à tabela extraída de tal estudo.

	2007 AQMP	2012 AQMP	% Change
SOURCE CATEGORY	VOC		
Stationary Sources			
Fuel Combustion	7	14	+100%
Waste Disposal	8	12	+50%
Cleaning and Surface Coatings	37	37	0%
Petroleum Production and Marketing	32	41	+28%
Industrial Processes	19	16	-16%
Solvent Evaporation			
Consumer Products	97	98	+1%
Architectural Coatings	23	22	-5%
Others	3	2	-33%
Misc. Processes	15	15	0%
RECLAIM SOURCES	0	0	0%
Total Stationary Sources	241	257	+7%
Mobile Sources			
On-Road Vehicles	207	209	+1%
Off-Road Vehicles	150	127	-15%
Total Mobile Sources	357	336	-6%
TOTAL	598	593	-1%

Figura 2. Emissão de COV's (Compostos Orgânicos Voláteis), em toneladas por dia, de acordo com a fonte de emissão, correspondente para o estado da Califórnia, Estados Unidos, nos anos de 2007 e 2012. Tabela extraída do estudo "Appendix III, Air Quality Management Plan, 2012 AQMP, Base and Future Year Emission Inventory", South Coast Air Quality Management District, December 2012.

Como pode ser avaliado pela análise da Figura 2, a quantidade de compostos orgânicos voláteis emitidos por tintas arquitetônicas correspondem a aproximadamente 4,0% da quantidade total de COV's emitidos por dia. Para se obter uma redução eficaz de COV's emitidos por tintas arquitetônicas é fundamental que os fabricantes de tintas e fornecedores da indústria desenvolvam produtos com baixa concentração de COV e que atendam às mesmas exigências de desempenho estabelecidas para cada aplicação, e que também consumidores, aplicadores, arquitetos e especificadores

baseiem sua escolha de produto pautados não apenas na questão econômica, mas também no critério de saúde, e obviamente, nos critérios de desempenho e qualidade.

1.4. Componentes de uma tinta em emulsão base água

Uma tinta em emulsão base água contém em sua formulação basicamente o ligante, o coalescente e solventes auxiliares na formação do filme, pigmentos e cargas minerais e os aditivos. Em seguida, é feita uma descrição dos componentes avaliados nas formulações de tintas desenvolvidas neste trabalho e uma breve descrição dos demais componentes utilizados na formulação.

1.4.1. Componentes avaliados nas tintas formuladas no trabalho

1.4.1.1. Pigmento - Dióxido de titânio

De acordo com a norma DIN 55943, pigmentos são substâncias na forma de finas partículas, insolúveis no meio de aplicação, em que sua função principal é promover a cor. Existem duas formas cristalinas de dióxido de titânio comercialmente disponíveis, o anatase e o rutilo, sendo que a forma rutilo é a mais utilizada em tintas por dispersar a luz mais eficientemente em relação à forma anatase (INTERBRASIL,2016). Os produtores de dióxido de titânio fazem uso de pós-tratamentos com o dióxido de titânio rutilo, sendo muito utilizado o tratamento inorgânico sobre a superfície do dióxido de titânio rutilo afim de se melhorar seu poder de cobertura e sua resistência à luz. Também pode ser realizado um tratamento orgânico sobre a superfície do pigmento a fim de melhorar sua dispersão no meio (DÖRR, HOLZINGER, 1990). O dióxido de titânio proporciona propriedades estéticas à

tinta (cor e opacidade), diminui a permeabilidade do filme e confere resistência ao intemperismo.

O fator determinante para se avaliar a diferença de desempenho entre um pigmento e cargas minerais em um mesmo meio em relação às propriedades estéticas é o índice de refração de cada componente. Quanto maior o índice de refração do pigmento/carga mineral, maior será sua eficiência. Para ilustrar a diferença, o índice de refração do pigmento dióxido de titânio, na forma rutilo, é de 2,70, ao passo que o da carga mineral caulim é de 1,56 (DÖRR, HOLZINGER, 1990). As substâncias que possuem índice de refração superior a 1,7 são consideradas pigmento, ao passo que as que possuem índice de refração inferior a 1,7 são consideradas *extenders*, cargas minerais. A boa absorção da luz UV pelo dióxido de titânio rutilo faz com que a degradação do polímero/ligante utilizado na formulação da tinta seja minimizada/retardada, aumentando-se assim a durabilidade do efeito de proteção da película, uma vez que para se manter as propriedades de proteção contra a corrosão é fundamental manter as características da película, principalmente do polímero, em função do tempo de exposição.

Para a realização deste trabalho foi utilizado o dióxido de titânio Ti-Pure® R-706, Chemours, que apresenta um teor mínimo de dióxido de titânio em sua composição de 93%, tratamento orgânico em sua superfície e tamanho médio de partícula equivalente a 0,36 μm (CHEMOURS, 2015).

1.4.1.2. Fosfato de Zinco

O fosfato de zinco – $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - é um pigmento anticorrosivo que vem sendo muito utilizado em formulações de tintas a fim de se substituir componentes

anticorrosivos considerados tóxicos, como o chumbo, e carcinogênicos, como os cromatos (AMIRUDIN et al., 1995; SINKO, 2001; BETHENCOURT et al., 2003).

Avaliando-se a literatura disponível, verifica-se que o mecanismo de proteção anticorrosiva proporcionada pelo fosfato de zinco é complexo e pouquíssimo entendido, sendo possível observar diferentes pontos de vista de diferentes autores: alguns autores (FAZENDA, 2009) defendem que o fosfato de zinco, ao ser permeado pelo vapor d'água, se dissolve parcialmente e forma uma camada de fosfato na superfície do metal que o isola do meio corrosivo; outros autores alegam que a solubilidade do fosfato de zinco em um meio neutro é muito fraca para participar de reações que inibem a corrosão sobre a superfície do metal (ZUBIELEWICZ, 2004). Há autores que defendem que o fosfato de zinco atua apenas conferindo propriedades de barreira à película, com desempenho superior às outras cargas/pigmentos utilizados na formulação (BEIRO et al., 2003; DEL AMO et al., 1998), no entanto, trabalhos recentes também tem demonstrado mecanismos de proteção à corrosão baseados na fosfatização da superfície metálica (SHAO et al., 2009) ou na formação de filmes finos adsorvidos à superfície de fosfato de zinco e hidróxidos (ROSSENBECK et al., 2006).

Realizando uma avaliação crítica sobre este ponto, é sabido que o valor do produto de solubilidade, K_{PS} , do fosfato de zinco é de $9,0 \times 10^{-33}$ a uma temperatura de 25°C (CSUDH, 2017). Considerando que o fosfato de zinco contido na formulação da tinta, no momento em que a tinta é permeada pela água, obedecerá à equação de dissociação do sal e os íons fosfato gerados (dissolvidos) ficarão adsorvidos na superfície do metal, haverá uma concentração de íons fosfato adsorvida na superfície metálica correspondente a aproximadamente 59 µg/L, podendo contribuir para a proteção do metal contra a corrosão.

Comercialmente, há uma grande disponibilidade de fosfato de zinco e fosfatos de zinco modificados para serem utilizados em formulações de tintas baseadas em polímeros com diferentes químicas e voltadas para diferentes aplicações (HALOX, 2018). Estes inibidores de corrosão modificados também vêm sendo amplamente estudados afim de se desenvolver tintas base água com desempenho equivalente e/ou superior aos das tintas base solvente (JASKOVÁ, KALEDOVÁ, 2012).

No desenvolvimento do trabalho foi utilizado o Fosfato de Zinco fornecido pela Produquímica, com teor de zinco entre 42,0 e 43,0 % e teor de fosfato entre 30,0 e 31,0 %, apresentando granulometria 100 % passante em peneira com abertura de 0,044 mm.

1.4.1.3. Caulim

O objetivo da utilização de cargas minerais na formulação de tintas é proporcionar o “enchimento” da tinta, ou seja, aumentar o seu volume, no entanto, cada vez mais os produtores de cargas minerais vêm evoluindo o processo de extração, produção e pós-tratamento, fazendo com que o uso da carga mineral se torne mais funcional dentro da formulação de tinta, podendo-se obter uma melhoria de diferentes propriedades da tinta, como o comportamento reológico, a permeabilidade do filme, resistência à abrasão, sensação ao toque, melhoria das propriedades óticas, como cor e cobertura, dentre outras.

O caulim é um silicato de alumínio hidratado, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Apresenta uma estrutura lamelar que melhora as propriedades de barreira da tinta às substâncias que proporcionam corrosão – água, oxigênio e íons. Além disso, seu uso proporciona um melhor controle reológico às tintas, proporcionando também, consequentemente, uma

melhor estabilidade da dispersão (DÖRR, HOLZINGER, 1990). No Brasil, é amplamente utilizado em formulações de tintas, no entanto, seu uso é restrito em algumas formulações devido ao fato de proporcionar um amarelamento do filme em relação a outras cargas minerais, como por exemplo, o carbonato de cálcio.

No desenvolvimento do trabalho foi utilizado o Caulim OB-2530, fornecido pela empresa Minérios Ouro Branco, com retenção máxima em malha com abertura de 0,044 mm de 0,50%, teor de SiO_2 entre 35,0 e 50,0 % e teor de Al_2O_3 entre 35,0 e 45,0 %.

1.4.1.4. Inibidor de corrosão orgânico

Existem diversos tipos de inibidores de corrosão, sendo que sua classificação se dá de acordo com sua composição - orgânico e inorgânico - e de acordo com o mecanismo de atuação do inibidor – oxidante, não oxidante, catódico, anódico e de adsorção. “A efetividade de inibidores orgânicos está relacionada à extensão na qual se adsorvem e cobrem a superfície metálica. A adsorção depende da estrutura dos inibidores, da carga superficial do metal e do tipo de eletrólito” (MATTOS, 2017).

O inibidor de corrosão avaliado – Halox 515 - é classificado como orgânico e de adsorção. Sua composição química é baseada em um sal de aminocarboxilato, no estado líquido. É indicado para conferir proteção anti *flash-rust* e a períodos superiores de exposição. A dosagem recomendada pelo fabricante encontra-se entre 1 e 3% em massa na formulação e seu uso, também de acordo com o fabricante, ajuda a melhorar a adesão da tinta bem como a resistência à umidade (HALOX, 2007).

1.4.1.5. Agente reticulante

O agente reticulante CoatOSil MP 200, de acordo com apresentação disponível pelo fabricante Momentive (CIRO, 2017) é um oligômero de epóxi silano, como mostra a Figura 3 abaixo.

Figura 3. Estrutura química do agente reticulante CoatOSil MP 200 – Imagem extraída da apresentação COATOSIL MP 200 EPOXY SILANE OLIGOMER: STUDY OF WATERBORNE SYSTEM FOR GLASS COATING, Rosemeire Ciro, Junho de 2017.

O mecanismo de atuação do agente reticulante envolve a reação do grupo epóxi com a matriz polimérica da resina utilizada na formulação da tinta, no caso deste trabalho, com a dispersão polimérica acrílica utilizada. Os grupamentos alcoxi sofrem hidrólise, gerando assim grupamentos Si-OH, que podem interagir tanto com as cargas minerais/pigmentos presentes na formulação da tinta, quanto com o substrato metálico. Paralelamente, ocorre a reação de condensação do siloxano, promovendo-se assim uma densidade de *crosslinking* extra para a matriz polimérica. Como consequência do mecanismo descrito anteriormente, é esperada uma melhoria das seguintes propriedades do revestimento: adesão úmida e seca, resistência à corrosão, resistência química, resistência à água, dentre outras. De acordo com o boletim técnico do produto

fornecido pelo fabricante, recomenda-se uma dosagem do produto na formulação da tinta entre 0,20 e 1,00 % (MOMENTIVE, 2011).

1.4.2. Demais componentes presentes na formulação.

1.4.2.1. Ligante ou dispersão polimérica

O ligante/dispersão polimérica tem como principal função a formação do filme, mantendo um filme coeso, unindo os pigmentos/cargas minerais e proporcionando uma boa aderência da película de tinta à superfície do metal. As dispersões poliméricas podem variar quanto à sua composição monomérica e consequentemente, quanto a sua temperatura de transição de vítrea (T_g) e temperatura mínima de formação de filme (TMFF), sendo esta a temperatura a partir da qual as partículas que constituem a dispersão polimérica começam a formar filme. Podem variar também quanto ao tamanho de partícula, ao mecanismo de formação de filme (uso de agentes de *self-crosslinking*) e à presença de outros aditivos em sua composição.

Para realização do trabalho, optou-se pelo uso da dispersão polimérica Mowilith® LDM 7430, uma dispersão acrílica *Core Shell* produzida pela Archroma, com temperatura mínima de formação de filme próxima de 0°C e teor de sólidos de 50,0 %.

1.4.2.2. Agente coalescente e solventes

O agente coalescente e os solventes auxiliares são utilizados para auxiliar no processo de coalescência das partículas poliméricas na temperatura de aplicação, sendo que a função destes componentes é proporcionar a diminuição da TMFF e garantir uma melhor uniformidade na taxa de evaporação da água, proporcionando assim uma melhor formação de filme. Quanto maior for a TMFF da dispersão polimérica

utilizada na formulação da tinta, maior será a demanda de solventes na formulação, e consequentemente, maior será a concentração de COV's na tinta.

O produto Dowanol™ PPh foi escolhido como agente coalescente. Trata-se da molécula de Propilenoglicol fenil éter, apresentando ponto de ebulição equivalente a 243°C a 760 mm Hg (DOW SOLVENTES OXIGENADOS, 2012). Como solventes auxiliares, optou-se por trabalhar com o Butilglicol - ponto de ebulição de 171°C a 760 mm Hg – (CHEMISOL, 2018), que auxilia principalmente no tempo de secagem, e com o Propilenoglicol - ponto de ebulição de 188°C a 760 mm Hg – (GARDEN QUÍMICA, 2014), que confere boas propriedades de nivelamento à tinta.

1.4.2.3. Agente anti *Flash-Rust*

Durante o processo de aplicação/deposição da tinta sobre a superfície do metal a ser protegido, a água da própria formulação da tinta pode ocasionar a corrosão do metal, processo chamado de *Flash Rust*, ou, corrosão rápida, corrosão instantânea. A fim de se evitar este processo rápido de corrosão devido à deposição da tinta, pode ser utilizado um agente anti *Flash Rust* na formulação da tinta. No caso, optou-se pela utilização do nitrito de sódio. O nitrito de sódio possui um alto poder anticorrosivo devido à reação do nitrito com o ferro do aço carbono, que forma a magnetita, um filme duro de alta proteção que evita a corrosão do tipo erosão e cavitação nos sistemas (BRITO, 2016). O nitrito de sódio também é muito utilizado em tintas arquitetônicas a fim de se evitar a corrosão da lata metálica em que a tinta é armazenada. Dosagens típicas deste componente na formulação da tinta estão entre 0,10 e 0,50 %.

1.4.2.4. Dispersantes

A utilização de dispersantes na formulação de tintas é fundamental para a estabilização dos pigmentos e cargas minerais no sistema, e consequentemente, para manutenção das propriedades das tintas em função do tempo. O processo de dispersão dos pigmentos e cargas minerais pode ser dividido em três fases, sendo elas a umectação, a moagem mecânica e a estabilização (DÖRR, HOLZINGER, 1990).

A escolha adequada do dispersante é fundamental, visto que a fase de umectação e estabilização do processo de dispersão são altamente dependentes do dispersante. Além disso, após a cura do filme da tinta, o dispersante contido no filme pode influenciar as propriedades de aderência e resistência à água da película, o que pode, consequentemente, afetar as propriedades de resistência à corrosão oferecidas pelo revestimento.

O dispersante utilizado no desenvolvimento deste trabalho foi o Dispersogen PCE, um policarboxilato modificado. A estabilização dos pigmentos/cargas minerais realizada por este dispersante se dá por impedimento estérico (cadeias de éter de polietilenoglicol presentes na molécula) e por estabilização eletrostática (cargas aniônicas provenientes dos grupamentos de ácido carboxílico presentes na molécula). Dosagens típicas recomendadas pelo fabricante estão entre 0,50 e 1,50 % sobre a massa de pigmentos/cargas minerais utilizadas na formulação da tinta (CLARIANT, 2018).

1.4.2.5. Antiespumantes e Desespumantes

Como o próprio nome já diz, o antiespumante tem como função evitar a formação de bolhas e o desespumante, extinguir as bolhas formadas. O processo de formação de

bolhas pode ocorrer tanto durante a produção da tinta, principalmente durante o processo de dispersão, em que é aplicada uma alta taxa de cisalhamento ao sistema, quanto durante a aplicação da tinta, como por exemplo, quando se tem a aplicação da tinta com um rolo.

Na formulação das tintas realizadas neste trabalho, optou pelo uso do antiespumante BYK 019, à base de uma solução de polidimetilsiloxano modificado com poliéter, indicado para evitar a formação de espuma durante o processo de moagem (BYK, 2018) e pelo desespumante BYK 024, à base de uma mistura de polisiloxanos e sólidos hidrofóbicos em poliglicol, indicado para tintas emulsionadas de alto brilho (BYK, 2018).

1.4.2.6. Agente alcalinizante

O agente alcalinizante tem como função o ajuste e manutenção do pH do sistema, garantindo-se assim a qualidade da dispersão do sistema. No caso de formulações que utilizam espessantes acrílicos associativos, seu uso é de fundamental importância, uma vez que o espessamento só é obtido em meio alcalino.

No desenvolvimento do trabalho optou-se pelo uso do produto AMP-95TM, uma solução de 2-Amino-2-Metil-1-Propanol a 95% em água. Além de atuar como um regulador de pH do meio, o produto também auxilia na umectação das cargas minerais/pigmentos dispersos no sistema (ANGUS, 2018).

1.4.2.7. Espessante

Os espessantes tem como principal função o ajuste e controle da viscosidade e das propriedades reológicas das tintas, no entanto, apesar da baixa concentração

normalmente utilizada nas formulações, a escolha adequada do espessante é fundamental, uma vez que o mesmo pode afetar diversas propriedades das tintas, tais como nivelamento, resistência ao escorrimento, estabilidade da dispersão ao longo do tempo, resistência à água, e consequentemente resistência à corrosão, dentre outras (DÖRR, HOLZINGER, 1990).

As formulações avaliadas utilizaram o espessante poliuretânico Tafigel® PUR 40. Este produto pode ser classificado como um espessante associativo, uma vez que seu mecanismo de ação se dá por meio de interações intermoleculares entre o espessante e os demais componentes do sistema, como o ligante, solventes, cargas minerais e pigmentos utilizados na formulação (MÜNZING, 2014).

1.4.2.8. Biocidas ou agentes preservantes

Os biocidas são utilizados a fim de se evitar a proliferação de microorganismos na tinta, tanto quanto na lata (*in can*) quanto após sua aplicação e cura, na película. A escolha adequada dos biocidas envolve fundamentalmente a compatibilidade deste componente com as demais matérias primas utilizadas na formulação, sua estabilidade ao longo do tempo, a faixa de pH que pode ser utilizado e também considerações ecológicas, que levam em conta sua toxicidade e degradabilidade no meio ambiente (DÖRR, HOLZINGER, 1990).

Para proteção da tinta no estado líquido contra o crescimento de microorganismos, optou-se pelo bactericida Fongrabac® IG, um biocida de baixa toxicidade, efetivo contra o crescimento de bactérias, mofo e leveduras (CLARIANT, 2012). Sua composição é uma mescla de CMIT (5-Cloro-2-Metil-4-Dihidrotiazol-3-ona) e MIT (2-Metil-4-Dihidrotiazol-3-ona). Para proteção da película seca, optou-se pelo uso

do produto Nipacide® OIT 45, composto a base de OIT, molécula de 2-n-octil-2H-isotiazolin-3-ona (CLARIANT, 2012).

1.5. Desempenho exigido e Referências Normativas

No Brasil, a norma ABNT NBR 11702 – Tintas para construção civil – Tintas para edificações não industriais – Classificação estabelece as aplicações para as quais é destinado cada produto. No entanto, até a data de publicação deste trabalho, em relação a revestimentos anticorrosivos, a norma apresenta a descrição apenas de Fundo Anticorrosivo para proteção de superfícies ferrosas, mas ainda assim, não é estabelecido um critério de desempenho.

O Comitê Brasileiro de Tintas, CB-164 da ABNT, durante suas reuniões nos anos de 2015, 2016 e 2017 teve como pauta de discussão a revisão desta norma, bem como a inclusão de um número maior de classificações de tintas, visto a necessidade devido ao rápido desenvolvimento de novos produtos destinados a novas aplicações. Dentre as novas classificações que poderão ser incluídas na norma, está a de “Esmalte dupla ação para superfícies ferrosas”, que corresponde às tintas DTM estudadas no presente trabalho. Até dezembro de 2016, ata da última reunião que envolveu a discussão das especificações da norma ABNT NBR 11702, os fatores a serem avaliados, bem como os valores de desempenho estabelecidos, seriam os mencionados abaixo:

- Avaliação do teor de sólidos conforme norma ABNT NBR 15315. Valor mínimo estabelecido: 50,0 %;
- Determinação do tempo de secagem conforme norma ABNT NBR 15311. Valor mínimo estabelecido: 8 horas;

- Determinação do poder de cobertura de tinta seca conforme ABNT NBR 15314.

Valor mínimo estabelecido: 85 %;

- Determinação do brilho conforme norma ABNT NBR 15299. Valor mínimo estabelecido: 80 U.B., no entanto, em fase de discussão para se propor uma especificação do esmalte quanto ao brilho, como por exemplo, fosco, acetinado, semi-brilho e alto brilho;

- Avaliação do crescimento de fungos em placas de Petri com lixiviação conforme norma ABNT NBR 15987. Valor estabelecido: 0;

- Determinação do teor de chumbo conforme norma ABNT NBR 16407. Valor máximo estabelecido: 600 ppm, conforme lei federal 11782;

- Avaliação de aderência conforme norma ABNT NBR 11003. Valor mínimo estabelecido: Grau 1 (máxima aderência);

- Avaliação de resistência à corrosão por meio de ensaio acelerado em câmara de névoa salina de acordo com norma ABNT NBR 10254. Valor mínimo estabelecido: 120 h de exposição sem apresentar sinais de corrosão.

Os dois últimos itens são os fatores fundamentais a serem avaliados para caracterizar o desempenho anticorrosivo das tintas avaliadas. Portanto, adotou-se como critério de avaliação que as tintas formuladas e avaliadas ao longo deste trabalho apresentem resistência à corrosão por pelo menos um período mínimo de 120 horas de exposição em câmara de névoa salina. Também foi avaliado o tempo de 72 horas de exposição, uma vez que este provavelmente será o tempo mínimo adotado para os Fundos ou *Primers* anticorrosivos. Mais uma vez, deve-se ressaltar que as tintas em avaliação são classificadas como tintas arquitetônicas, por isso, o tempo do período de exposição é muito inferior ao período estabelecido para as tintas industriais, que podem

chegar até 3000 h de exposição. Apenas para critério de informação, a norma GS-11 do Green Seal estabelece um desempenho mínimo de resistência à corrosão para tintas anticorrosivas correspondente a uma classificação de grau 9 após 300 horas de exposição como determinado pela norma ASTM D 5894.

1.6. Técnicas utilizadas para caracterização de propriedades anticorrosivas

1.6.1. Potencial de circuito aberto – Potencial de corrosão

A medida do potencial de circuito aberto, E_{OCP} , ou potencial de corrosão, E_{COR} , em função do tempo de imersão pode ser classificada como um dos testes eletroquímicos mais simples de serem realizados. De maneira simplificada, o potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão é uma propriedade do metal, ou, no caso do presente trabalho, da superfície metálica revestida, à perda de elétrons na presença de um determinado eletrólito. Este potencial medido é uma representação entre os processos anódicos e catódicos, formados no processo de corrosão, que ocorrem na interface eletroquímica (LEITE, 2004; CORROSIONPEDIA, 2018).

A medida do potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão é um parâmetro útil para se prever a tendência do sistema ao processo de corrosão. Valores positivos, mais nobres – catódicos, indicam uma baixa tendência do sistema ao processo de corrosão, ao passo que, valores negativos – menos nobres – anódicos, indicam uma maior tendência ao processo de corrosão. Como exemplo, o potencial de corrosão em uma solução de cloreto de sódio 0,5 M aerada, com pH próximo de 6, para o titânio, considerado um metal nobre, é de +0,18 V (vs. SHE), ao passo que o do zinco é de -0,78 V (vs. SHE) (HINDS, 2018).

Avaliando-se os valores de E_{OCP} em função do tempo de imersão, pode-se dizer que a diminuição dos valores de E_{OCP} indica um processo espontâneo de oxidação e dissolução do metal devido à exposição ao ambiente corrosivo em que o sistema está inserido, ao passo que, um aumento no valor de E_{OCP} , indica a passivação da superfície metálica, geralmente associada à formação de produtos de corrosão / formação de filme passivo, o que acarreta na diminuição da taxa de corrosão (TIU et al., 2016). No entanto, este raciocínio é válido apenas para metais “desnudos”, que não receberam uma camada protetiva de tinta. No caso de metais que receberam alguma camada protetiva, o valor de E_{OCP} pode ser utilizado para se realizar uma associação com a presença de defeitos na camada protetiva, o que acarreta uma diminuição do valor de potencial de circuito aberto até se atingir o valor de E_{OCP} correspondente ao metal.

1.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS, consiste basicamente na aplicação de uma perturbação de potencial, $\Delta E(\omega)$, ou de corrente, $\Delta I(\omega)$, de pequena amplitude, superposta ao potencial existente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (E_{OCP}) ou à corrente elétrica existente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. As medidas são realizadas em uma ampla faixa de frequências, tipicamente entre 100 kHz e 1 mHz, obtendo-se uma resposta do eletrodo à perturbação com sinal de potencial, $\Delta E(\omega)$, ou corrente, $\Delta I(\omega)$, também alternados e na mesma frequência de perturbação, porém com possível defasagem e com diferença na amplitude (MATTOS, 2017).

A representação dos resultados obtidos de impedância, Z , pode ser feita graficamente de duas maneiras distintas, por meio do diagrama de Nyquist, em que são

representados os valores de $Z_{\text{real}} \times Z_{\text{imaginário}}$, ou através dos diagramas de Bode, em que são apresentados os valores de $\log |Z|$ vs. $\log$ frequência ou do ângulo de fase vs. $\log$ frequência (MATTOS, 2017). Para o estudo de revestimentos anticorrosivos, ambas as representações gráficas são utilizadas.

O diagrama de Bode é amplamente utilizado para se avaliar o módulo de impedância em baixa frequência. De acordo com a literatura (AMIRUDIN, THIERRY, 1995), a magnitude do valor de impedância em baixa frequência é um parâmetro útil para caracterizar as propriedades protetivas do revestimento. O valor obtido de $|Z|$ em baixa frequência representa a soma resistiva de três componentes do sistema: a resistência da solução R_{sol} , a resistência do sistema de revestimento, R_c , e a resistência à transferência de carga, R_t (SAKHRI et al., 2010). Alguns autores já procuraram, inclusive, determinar valores para caracterizar a qualidade da propriedade protetiva do filme por meio dos valores de $|Z|$ em baixa frequência (BACON, SMITH, 1948): valores de $|Z|$ em baixa frequência superiores a $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ indicariam boas propriedades anticorrosivas do filme protetivo, ao passo que valores inferiores a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ indicariam propriedades anticorrosivas de baixo desempenho. O que fica evidente é que, realizando-se uma avaliação comparativa entre diferentes sistemas de revestimento, pode-se considerar que maiores valores de $|Z|$ em baixa frequência indicam um melhor desempenho anticorrosivo.

A partir dos dados obtidos no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica, podem-se construir circuitos elétricos equivalentes para descrever o sistema, e a partir destes, realizar a caracterização da qualidade do revestimento por meio da determinação dos valores numéricos dos componentes do circuito e identificação dos processos envolvidos na análise. De acordo com a literatura (LASIA,

2014), os principais circuitos elétricos equivalentes para as diferentes condições de um revestimento orgânico são descritos na Figura 4.

Figura 4. Diferentes circuitos elétricos para revestimentos orgânicos – imagem extraída de A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer Science+Business Media New York 2014, Chapter 11, Coatings and Paints, figura 11.1.

No circuito a da Figura 4 tem-se a representação de um revestimento ideal, puramente capacitor, em que o circuito é descrito pela capacitância do revestimento, C_c , e pela resistência da solução eletrolítica, R_s . Já o circuito b da Figura 4 representa um revestimento real sem ter sofrido processo de corrosão, no qual a capacitância do recestimento, C_c , está em paralelo com a resistência do revestimento, R_{po} , e em série com a capacitância da camada difusa do revestimento, C_d^0 , formada por íons dentro do revestimento e a interface metálica. Durante o processo de exposição do revestimento à solução, a corrosão se inicia nas regiões em que há pequenas falhas/buracos no filme do revestimento e pode se espalhar pela superfície do metal revestido, no entanto, este processo inicial de corrosão é geralmente localizado. Este processo inicial de corrosão gera uma dupla camada capacitiva na interface metal/solução por baixo do revestimento, denominada C_d , e de valor superior à capacitância correspondente à interface metal/revestimento. Este processo é representado no circuito c, em que R_c corresponde à reação faradaica de corrosão.

Já o circuito d da Figura 4 representa um revestimento no qual ocorreu o processo de destacamento do revestimento da superfície e a solução penetrou por baixo do revestimento, sendo R_{s1} a resistência ôhmica por baixo do filme do revestimento. Quando o valor de R_{s1} se torna pequeno, o circuito d pode ser simplificado para o circuito e, em que $C_D = \sum C_{di}$ e $1/R_D = \sum 1/R_{di}$.

1.6.3. Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato é um método utilizado para determinar a molhabilidade de uma superfície sólida por um determinado líquido. Sua determinação é muito utilizada para estudar as propriedades de superfícies, como por exemplo, na

indústria de tintas, indústria têxtil, indústria de vidros, dentre outras, quando se deseja determinar o caráter hidrofóbico/hidrofílico da superfície (PETRI, 2014).

Considerando-se uma gota de líquido, como por exemplo, a água, depositada sobre uma superfície sólida, o ângulo de contato é o ângulo formado entre a reta tangente à superfície sólida e em contato com a gota, γ_{SL} – energia da interface sólido-líquido, e a reta tangente à superfície da gota em contato com a superfície sólida, γ_{LV} – tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, conforme ilustrado na Figura 5 abaixo. γ_s representa a energia da superfície do sólido.

Figura 5. Ilustração do ângulo de contato, representado por θ – Imagem extraída de Ângulo de contato e energia de superfície, disponível em

<http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm>, acesso em 13/02/2018.

Considerando-se como líquido a água, as superfícies são classificadas como hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$), superhidrofílicas ($\theta < 5^\circ$), hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$) e superhidrofóbicas ($\theta > 150^\circ$) (PETRI, 2014). No caso de tintas anticorrosivas, quanto maior for o caráter hidrofóbico da superfície formada pela película de tinta, maior será a resistência da superfície à água, e consequentemente, maior será a resistência à corrosão.

Young foi o primeiro a propor um modelo para descrever o balanço de forças envolvidas na determinação do ângulo de contato, no entanto, deve ser ressaltado que o modelo proposto por Young parte de dois pressupostos fundamentais: o primeiro refere-se ao volume da gota de líquido depositada sobre o sólido, que deve ser no máximo de 10 μL para se evitar deformações da gota devido a forças gravitacionais e o segundo refere-se à superfície do sólido, que deve ser perfeitamente plana e de composição química homogênea (PETRI, 2014; YOUNG, 1805). Pensando-se na superfície formada pela película de tinta, conclui-se que o modelo descrito por Young não pode ser adotado, uma vez que a superfície não apresenta uma planicidade perfeita devido a defeitos presentes no filme, como a presença de bolhas de ar, possível aglomeração de pigmentos e cargas minerais, dentre outros, e também não apresenta uma homogeneidade química, devido à grande quantidade de componentes utilizados na formulação.

O desvio da idealidade do modelo proposto por Young pode ser determinado pela histerese do ângulo de contato ($\Delta\theta$), que consiste em depositar uma gota de 10 μL de líquido sobre a superfície e determinar o ângulo de avanço (θ_a), e em seguida, retirar metade do volume da gota depositada, 5 μL , e determinar novamente o ângulo de contato, denominado ângulo de recesso. A histerese do ângulo de contato é determinada pela diferença entre o ângulo de avanço e o ângulo de recesso. Quanto maior for a histerese do ângulo de contato, menos ideal é a superfície (PETRI, 2014).

2. OBJETIVOS

Avaliar, comparativamente, a eficiência de proteção à corrosão dos diferentes sistemas de pintura base solvente: sistema DTM alquídico, em que há aplicação de apenas uma camada de tinta, e sistema tradicional alquídico, constituído por três componentes, *Primer*, Intermediário e *Top Coating*.

Desenvolver formulação de tinta base água acrílica que resista a pelo menos 120 horas de exposição em ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina.

Realizar avaliação comparativa entre tintas base água acrílica formuladas e sistema *DTM* alquídico base solvente, a fim de entender as diferenças de desempenho anticorrosivo entre tintas base água acrílica e base solvente alquídica bem como elucidar quais propriedades das películas são fundamentais para se obter um desempenho satisfatório.

Avaliar a influência de diferentes componentes – pigmento, pigmento anticorrosivo, carga mineral, inibidor de corrosão orgânico e agente reticulante – utilizados nas formulações das tintas base água acrílica em relação às propriedades anticorrosivas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Amostras avaliadas

3.1.1. Amostras comerciais

Para o sistema DTM, foi avaliada uma amostra comercial de esmalte sintético dupla ação, de nome comercial “Coral Esmalte Sintético Ferrolack Branco”, denominado durante o texto como Padrão 1. Para o sistema tradicional de pintura anticorrosiva de três componentes, foram utilizados os produtos comerciais “Metalatex Eco Fundo Antiferrugem”, sendo este utilizado como o Primer do sistema, e “Suvinil Cor & Proteção – Branco Brilhante”, sendo este produto aplicado como Intermediário e Top Coating. Todos os produtos comerciais avaliados são base solvente alquídic, conforme pode ser confirmado pela avaliação das FISPQ’s dos respectivos produtos (AKZO NOBEL, 2014; SHERWIN-WILLIAMS, 2014; BASF, 2014).

3.1.2. Amostras formuladas em Laboratório

As amostras foram formuladas no Laboratório de Aplicações Técnicas da Archroma. Para as amostras formuladas em laboratório, foi avaliado o efeito de quatro fatores: presença do pigmento dióxido de titânio (CHEMOURS, 2015), presença do pigmento anticorrosivo fosfato de zinco (PRODUQUÍMICA, 2014), presença de carga mineral caulim e presença do inibidor de corrosão orgânico Halox 515. Avaliou-se também o efeito de combinação entre o inibidor de corrosão orgânico Halox 515 com os demais componentes - dióxido de titânio, fosfato de zinco e caulim, conforme descrito nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Tintas base água acrílica – Avaliação da presença de Fosfato de zinco e Halox 515.

Tinta	Fosfato de Zinco	Halox 515
1	0,0	0,0
2	9,0	0,0
3	0,0	2,0
4	9,0	2,0

Tabela 2. Tintas base água acrílica – Avaliação da presença de Caulim #325 e Halox 515.

Tinta	Caulim #325	Halox 515
5	0,0	0,0
6	9,0	0,0
7	0,0	2,0
8	9,0	2,0

Como pode ser observado pela análise das Tabelas 1 e 2, as tintas 1 e 5 são iguais, bem como as tintas 3 e 7, totalizando-se assim um total de seis tintas formuladas a serem avaliadas. Além das tintas descritas acima, ao final do trabalho, também foi avaliada mais uma formulação, equivalente à tinta 2 e com a adição de 0,50 % do agente reticulante CoatOSil MP 200. As formulações completas de todas as tintas avaliadas são descritas na Tabela 3. As tintas formuladas apresentam uma concentração de COV calculada de aproximadamente 84 – 90 g.L⁻¹.

Nipacide OIT 45	Biocida – filme seco	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
BYK 024	Antiespumante	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
BYK 019	Antiespumante	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Tafigel PUR 40	Espessante	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60

3.2. Preparação dos corpos de prova

3.2.1. Substrato Padrão e Limpeza

Para os testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina, avaliação de aderência e determinação do ângulo de contato, utilizou-se como substrato para aplicação das tintas placas de aço carbono 1020 fornecidas pelo fabricante Q-Lab, denominada como “Tipo R”, com dimensões de 76x127 mm e espessura de 0,8 mm (Q-PANELS, 2014).

Antes da aplicação das tintas, foi realizada a limpeza do substrato conforme norma ABNT NBR 15158 – Limpeza de superfícies de aço por produtos químicos. Como as placas de substrato padrão vem envoltas em um papel embebido em óleo a fim de se evitar a corrosão do substrato pelo ar, é necessária a remoção deste óleo da superfície da placa para uma aplicação adequada das tintas, de modo a não prejudicar a ancoragem da tinta sobre o substrato.

No processo de limpeza, utilizaram-se dois panos de algodão limpos e aguarrás como agente limpador. O pano de algodão limpo é embebido com aguarrás e com ele são feitos movimentos circulares sobre a placa de substrato padrão, de modo a remover o excesso de óleo que estava sobre a superfície da placa metálica. Após evaporação completa do solvente sobre a placa metálica, com o segundo pano limpo e novamente

utilizando-se aguarrás como agente limpador, é realizada a segunda etapa da limpeza de maneira equivalente à primeira, removendo-se assim todo resquício de óleo que possa ter ficado depositado sobre a placa após o primeiro processo de limpeza. Para aplicação das tintas, a placa metálica não deve apresentar nenhum traço de óleo sobre sua superfície.

3.2.2. Aplicação das tintas

Visando obter um melhor controle da camada de tinta depositada sobre o substrato, optou-se por aplicar as tintas com o auxílio de um extensor de barra. Para as tintas do sistema DTM, a aplicação foi realizada utilizando-se um extensor de barra da marca BYK com abertura de 400 μm . Sobre o substrato padrão previamente limpo, é posicionado na parte superior do substrato o extensor de barra. A tinta a ser aplicada é vertida dentro do extensor e a extensão do filme é realizada de forma manual, de maneira lenta e a velocidade constante, de modo a se obter um filme homogêneo. Após a secagem ao toque da tinta, na região das bordas, em que não foi aplicada a tinta a ser avaliada, é depositada uma camada grossa do fundo anticorrosivo comercial denominado “Metalatex Eco Fundo Antiferrugem”. Este processo de aplicação das tintas foi realizado nos dois lados do substrato padrão.

A cura das tintas foi realizada em sala climatizada – Temperatura = $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e Umidade relativa do ar = $(60 \pm 5) \%$ - por um período de sete dias, de modo a permitir um processo de cura eficiente para obtenção de uma boa formação de filme das tintas. No caso do teste de aderência, a cura das tintas foi de apenas 24 horas.

Para o caso do sistema tradicional de três componentes a ser avaliado, a aplicação também foi realizada com o auxílio de extensores de barra, no entanto, foram

utilizadas aberturas diferentes de modo a se obter uma espessura de camada seca equivalente aos das tintas DTM. Para isso, o Primer, denominado “Metalatex Eco Fundo Anticorrosivo” foi aplicado com o auxílio de um extensor de barra com abertura de 150 μm . Após a aplicação do Primer, o sistema foi mantido em sala climatizada pelo período indicado pelo fabricante no guia do produto até poder ser realizada a aplicação de outra camada de tinta sobre o Primer. Esperado o tempo indicado pelo fabricante, foi realizada a aplicação do Intermediário, denominado “Suvinil Cor & Proteção – Branco Brilhante” com o auxílio de um extensor de barra com abertura de 100 μm . A cura desta camada de tinta aplicada foi realizada em sala climatizada, respeitando-se o intervalo entre demãos fornecido pelo fabricante. Por fim, foi aplicada a camada do Top Coating, produto “Suvinil Cor & Proteção – Branco Brilhante”, utilizando-se um extensor de barra com abertura de 150 μm . A cura desta última camada de tinta foi realizada em sala climatizada por um período de 7 dias. Após este período, iniciaram-se os testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina e determinação do ângulo de contato. A Tabela 4 resume as aplicações das tintas para avaliação.

Tabela 4. Resumo das amostras e espessuras de camada úmida aplicadas para avaliação.

Padrão 1		Padrão 2		Tintas Formuladas – 1,2,3,4,6,8 e 9	
Produto	Camada úmida (µm)	Produto	Camada úmida (µm)	Produto	Camada úmida (µm)
Coral Esmalte Sintético	400	Metalatex Eco	150	Amostra	400
Ferrolack Branco		Fundo Anticorrosivo		formulada	
-	-	Suvinil Cor & Proteção – Branco Brilhante	100	-	-
-	-	Suvinil Cor & Proteção – Branco Brilhante	150	-	-

3.2.3. Avaliação da espessura de camada seca

Uma vez aplicadas as tintas sobre o substrato metálico, foi realizada a medição da espessura da camada seca, a fim de se verificar se a espessura seca final obtida era semelhante entre as tintas, uma vez que a espessura da camada influencia diretamente o desempenho anticorrosivo dos revestimentos (ELIZALDE, AMTHOR, MOORE, 2010).

Utilizou-se um medidor de camada seca para metais ferrosos e não ferrosos da marca Medtec, modelo CM8829, tomando-se como branco uma placa de substrato padrão sem revestimento.

3.3. Caracterização das propriedades físico-químicas das tintas

3.3.1. Avaliação da estabilidade térmica das tintas formuladas

Após finalização da formulação das tintas, as amostras foram mantidas em sala climatizada por um período de 24 horas a fim de se obter o completo efeito dos aditivos utilizados na formulação, principalmente em relação ao espessante e aos antiespumantes. Após este período, foi transferida uma quantidade de 250,0 g de cada

amostra para frascos de vidro com tampas plásticas rosqueáveis. Avaliou-se o pH inicial das amostras em pHmetro Metler Toledo, Seven Easy e a viscosidade inicial KU, em viscosímetro Rotacional Krebs, marca Brookfield, modelo KU-2. Com o auxílio de um picnômetro, também foi realizada a determinação da densidade inicial das amostras.

Após as medidas iniciais, as amostras foram colocadas em estufa com circulação de ar a 60°C e foi avaliado novamente o pH, a viscosidade KU e o aspecto das tintas após um período de 7 dias e 30 dias em estufa. A tinta não pode apresentar, após 30 dias em estufa, separação de fase e/ou sedimentação.

3.3.2. Avaliação do poder de cobertura das tintas – Úmida e seca

Foi realizada avaliação do poder de cobertura úmida das tintas conforme norma ABNT NBR 14943 – Determinação do poder de cobertura de tinta úmida. Utilizou-se como substrato uma cartela padrão Leneta modelo 3B. A extensão dos filmes das tintas foi realizada com o auxílio de um extensor de barra com abertura de 75 µm e logo em seguida à extensão dos filmes, foi realizada a medição dos valores de refletância na área de fundo branco e fundo preto em um espectrofotômetro da marca Konica-Minolta modelo CM-3610d, equipado com o software On Color versão 6. O valor de razão de contraste é determinado por:

$$R_c = (V_p / V_b).100,$$

em que R_c é a razão de contraste, V_p é o valor de refletância sobre o fundo preto e V_b é o valor de refletância sobre o fundo branco.

A determinação do poder de cobertura de tinta seca foi realizada conforme a norma ABNT NBR 15314 – Determinação do poder de cobertura em película de tinta seca obtida por extensão. O método é muito similar ao descrito anteriormente para

determinação do poder de cobertura de tinta úmida, utilizando-se o mesmo substrato. No entanto, a camada de tinta aplicada é mais grossa, sendo utilizado um extensor de barra com abertura de 150 μm . Após a extensão dos filmes, os corpos de prova são mantidos em sala climatizada – Temperatura = $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e Umidade relativa do ar = $(60 \pm 5) \%$ - por um período de 24 horas. Após este período, realiza-se a medida de refletância nas regiões de fundo branco e preto, e determina-se a razão de contraste de cada corpo de prova.

3.3.3. Avaliação da absorção de água pelo filme da película de tinta

A metodologia deste teste é baseada na norma ASTM D 870 – Standard Test Method for Water Absorption of Plastics.

As amostras de tintas são aplicadas sobre um substrato de vidro revestido com plástico (Polietileno) e previamente limpo com álcool etílico. Com o auxílio de um extensor de barra com abertura de 400 μm , os filmes são aplicados sobre o substrato. A cura das películas de tinta é realizada em sala climatizada – Temperatura = $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e Umidade Relativa do ar = $(60 \pm 5) \%$ - por um período de sete dias. Após este período, a película de tinta é destacada do substrato e mantida em estufa com circulação de ar a $40 ^\circ\text{C}$ até obtenção de massa constante. Uma vez que a massa dos filmes passa a não apresentar variação, são preparados três corpos de prova com dimensões de $(5,0 \times 5,0)$ cm a partir de uma película de tinta. Utilizando-se uma balança analítica com precisão de $\pm 0,0001\text{g}$, determina-se a massa inicial de cada corpo de prova. Em seguida, os corpos de prova são imersos em um recipiente plástico contendo água – o volume de água deve ser suficiente para cobrir completamente os corpos de prova e a dimensão do recipiente plástico deve ser suficiente para que um

corpo de prova não se sobreponha ao outro. Após um período de 24 horas, o corpo de prova é tirado da água, removendo-se o excesso de água e secando-se a superfície com o auxílio de papel absorvente. Logo em seguida, determina-se a massa do corpo de prova. O procedimento é repetido para períodos de imersão em água de 72 horas e 7 dias. A porcentagem de absorção de água é determinada por:

$$\text{Absorção de água (\%)} = [(m_{t \text{ imersão}} - m_{\text{inicial}}) / m_{\text{inicial}}] \cdot 100,$$

em que $m_{t \text{ imersão}}$ é a massa do corpo de prova determinada após o período de imersão em água de interesse e m_{inicial} é a massa do corpo de prova antes do processo de imersão em água.

3.3.4. Avaliação da permeabilidade ao vapor

A preparação das películas de tintas para realização deste teste é idêntica à descrita no item 3.3.3.. Após cura total das películas de tintas e obtenção de massa constante, são preparados corpos de prova redondos, em triplicata, de área equivalente a $0,02 \text{ m}^2$. Os corpos de prova são posicionados sobre frascos de vidro de 250,0 g contendo 50,0 g de água e em seguida, uma armação de plástico (tampa de rosca com o centro vazado) é posicionada sobre o frasco, de modo a fixar o corpo de prova sobre a borda do frasco. A disposição final do sistema é mostrada na Figura 6 abaixo.

Figura 6. Sistema utilizado para determinação da permeabilidade ao vapor d'água.

Utilizando-se uma balança semi-analítica com precisão de $\pm 0,01$ g, mede-se a massa do conjunto formado pelo frasco de vidro/água/corpo de prova/tampa. O sistema é mantido em sala climatizada – Temperatura = (23 ± 2) °C e Umidade Relativa do Ar = (60 ± 5) % e determina-se a massa do sistema após períodos de 24 horas, 7 dias, 14 dias e 21 dias. A permeabilidade é determinada em gramas de massa de água evaporada por área de corpo de prova em metros quadrados para cada período de tempo:

$$\text{Permeabilidade ao vapor d'água (g.m}^{-2}\text{)} = (m_t - m_i) / A ,$$

em que m_t é a massa do conjunto após o período de avaliação desejado, em gramas, m_i é a massa inicial do conjunto, em gramas, e A é a área exposta da película de tinta avaliada, em metros quadrados.

3.3.5. Determinação da aderência

A determinação da aderência foi realizada conforme norma ABNT NBR 11003 – Determinação da aderência. Para realização do teste, utilizou-se o substrato padrão descrito em 3.2.1., bem como o procedimento de limpeza descrito em tal item. A

aplicação das tintas foi realizada conforme o item 3.2.2., sendo que o período de cura de todas as tintas para realização do teste foi de 24 horas.

A realização do teste foi feita conforme descrito em norma: utilizando-se um estilete, foram realizados dois cortes de 4,0 cm em forma de X na região central do corpo de prova, sendo que o ângulo formado entre os cortes pode variar de 35 a 45 °. O corte deve ser realizado de modo a garantir que se tenha atingido a superfície do metal.

Após realização do corte, um pedaço de aproximadamente 10,0 cm de fita filamentosa 3M Scotch 8809 é posicionado sobre o corte. Pressiona-se a fita com o auxílio dos dedos, de modo que toda área da fita fique em contato com a superfície da tinta. Em seguida, utilizando-se uma borracha, são realizados 10 movimentos de vai e vem sobre a fita, de modo a fixá-la firmemente sobre a superfície da tinta. Após este processo, é acionado o cronômetro por 1 minuto e 30 segundos. Ao término deste tempo, a fita é removida manualmente de forma rápida e a velocidade constante. Com o auxílio de um paquímetro, é medido o destacamento da película de tinta na interseção e ao longo das incisões. A partir dos valores medidos determina-se o grau de aderência da tinta sobre o substrato utilizando-se o gabarito contido na norma e anexado no apêndice desta dissertação.

3.3.6. Determinação do ângulo de contato

Para realização do teste, utilizou-se o substrato padrão descrito em 3.2.1., bem como o procedimento de limpeza descrito em tal item. A aplicação das tintas foi realizada conforme o item 3.2.2., sendo que o período de cura de todas as tintas para realização do teste foi de 7 dias.

Utilizando-se uma micropipeta, foi depositada uma gota de água deionizada de 10 μL sobre a superfície da tinta a ser avaliada. Logo em seguida, foi registrada uma foto da gota sobre a superfície utilizando-se o equipamento Pixelink, com lentes que possibilitam ampliar o tamanho da gota. Em seguida, utilizando-se a mesma micropipeta, foi retirado 5 μL da gota e registrou-se novamente uma foto. Utilizando-se o software Corel Draw versão 6, determinou-se o ângulo de contato de avanço (10 μL) e de recesso (5 μL). Os testes foram realizados em triplicata.

3.4. Caracterização das propriedades anticorrosivas das tintas

3.4.1. Avaliação das tintas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para realização do teste, utilizou-se o substrato padrão descrito em 3.2.1., bem como o procedimento de limpeza descrito em tal item. A aplicação das tintas foi realizada conforme o item 3.2.2., sendo que o período de cura de todas as tintas para realização do teste foi de 7 dias. Após o período de cura total das tintas, o substrato com a tinta aplicada foi dividido em três partes iguais, gerando-se assim três corpos de prova.

Sobre a superfície da tinta, foi posicionado um tubo acrílico de 2,0 cm de diâmetro e 5,0 cm de altura. O tubo foi fixado utilizando-se um silicone de cura neutra, afim de não interferir no processo de corrosão do metal. O tempo de cura do silicone foi de 24 horas, totalizando-se, portanto, oito dias de cura para as tintas avaliadas.

Utilizou-se um sistema tradicional de três eletrodos para realização das medidas de EIS, sendo formado pelo metal revestido pela tinta a ser avaliada (eletrodo de trabalho), um eletrodo de referência de Ag/AgCl e como contra-eletrodo, utilizou-se uma

malha de platina de alta área superficial. Como solução eletrolítica, foi utilizada uma solução de cloreto de sódio a 3,0 % em massa.

As medidas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato/analizador de frequência marca AutoLab modelo MAC80132 acoplado ao software Nova 1.10. A programação de obtenção dos dados foi realizada da seguinte maneira:

- Monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OCP}) por 10 minutos e determinação do E_{OCP} ;
- Cronoamperometria no potencial de circuito aberto determinado por 10 minutos;
- Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicando-se uma perturbação no potencial de 10 mV rms e realizando-se a varredura na faixa de frequência compreendida entre 100 kHz e 100 mHz.

3.4.2. Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina

Para realização do teste, utilizou-se o substrato padrão descrito em 3.2.1., bem como o procedimento de limpeza descrito em tal item. A aplicação das tintas foi realizada conforme o item 3.2.2., sendo que o período de cura de todas as tintas para realização do teste foi de 7 dias. Antes do início dos testes, as amostras foram protegidas em suas extremidades utilizando-se uma fita de PVC amarela de elevada resistência.

O ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina foi realizado no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Química. Utilizou-se a câmara da marca BASS Equipamentos Ltda Modelo USC-01-2010/Recondicionado sob as seguintes condições:

- Pressão Alimentação (PA): 1,3 kgf/cm²
- Pressão Ejetor (PE): 1 kgf/cm²
- Controlador de Temperatura Câmara (CTC): 35 °C
- Controlador de Temperatura Saturador (CTS): 45 °C

O ensaio foi realizado segundo a norma ABNT NBR 8094 – Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição à névoa salina. Para a névoa salina foi preparada uma solução de NaCl a 5 % que foi mantida em nível constante até o final do experimento. Foram realizados registros fotográficos após os seguintes períodos de exposição: 24h, 48h, 72h, 96h, 192h, 288h, 408h e 500h.

Para os períodos de exposição de 72h, 96h, 192h e 500h, que são os períodos de exposição de interesse deste trabalho, foram realizadas a avaliação do grau de bolhas formadas na película de tinta e o grau de corrosão da amostra.

Para avaliação do grau de bolhas formadas na película de tinta utilizou-se a norma ASTM D714-02 – Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints. Esta norma contém um gabarito de fotos, anexado ao apêndice deste trabalho, que permite avaliar o tamanho das bolhas formadas e sua ocorrência sobre a superfície. O tamanho das bolhas pode ser avaliado em 10/8/6/4/2, sendo que o número 10 representa a ausência de bolhas e o número 2 representa as bolhas de maior tamanho. Em relação à ocorrência destas bolhas sobre a superfície, a avaliação pode ser feita em D (densa), MD (densa média), M (média) e F (poucas).

Para avaliação do grau de corrosão das amostras, os corpos de prova foram avaliados de acordo com a norma ASTM D610-08 – Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces. Utilizando-se o gabarito contido nesta norma, e anexado ao apêndice deste trabalho, é possível determinar a porcentagem de

área da amostra em que há corrosão bem como o tipo de corrosão: S (mancha), G (geral), P (pontos) e H (híbrido).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação comparativa entre sistema tradicional base solvente e sistema DTM base solvente

4.1.1. Avaliação do desempenho anticorrosivo – Medidas de potencial de circuito aberto

A fim de garantir uma comparação de desempenho justa entre os sistemas, foi avaliada a espessura seca dos sistemas de revestimento Padrão 1 e Padrão 2. Os valores obtidos, bem como o desvio padrão são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de espessura seca das camadas formadas pelos sistemas de revestimento Padrão 1 e Padrão 2.

Amostra	Espessura seca (μm)	Desvio Padrão
Padrão 1	102	4
Padrão 2	104	3

A Figura 7 apresenta a média dos valores medidos de potencial de circuito aberto das amostras Padrão 1 e Padrão 2, em uma solução contendo 3,0 % de NaCl em massa em função do tempo de imersão. Os valores mostrados são em relação a um eletrodo de referência de Ag/AgCl em NaCl a 3,0%.

Figura 7. Avaliação do potencial de circuito aberto vs. Ag/AgCl em solução NaCl 3,0 % em função do tempo de imersão – Padrão 1 e Padrão 2.

A avaliação da Figura 7 mostra que os valores de E_{OCP} para as duas amostras, no momento inicial, são positivos, entre 150 e 250 mV. No entanto, à medida que se sucede o período de imersão, as amostras apresentam comportamentos distintos. O sistema DTM, Padrão 1, apresenta um decréscimo do potencial de circuito aberto até o período de sete dias de imersão, e a partir deste período, o valor de E_{OCP} se estabiliza por volta de -350 mV. Já o sistema de pintura tradicional, Padrão 2, apresenta um incremento do valor de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão, iniciando em cerca de 150 mV e finalizando, após 21 dias de imersão em solução de cloreto de sódio a 3,0 %, próximo de 300 mV. Pela avaliação apenas do potencial de circuito aberto, espera-se que a proteção oferecida pelo Padrão 2 seja superior ao Padrão 1, uma vez que os valores observados para o Padrão 2 em função do tempo de imersão são sempre superiores em relação aos observados para o Padrão 1. O aumento do valor de E_{OCP} geralmente está associado à proteção anódica pelo sistema

de revestimento, que conseqüentemente, está relacionado ao uso de pigmentos anticorrosivos na formulação (SAKHRI et al., 2010).

4.1.2. – Avaliação do desempenho anticorrosivo – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 8 apresenta os Diagramas de Nyquist obtidos para os sistemas de revestimento base solvente Padrão 1 e Padrão 2, obtido no início do período de exposição à solução de NaCl a 3,0 % em massa.

Figura 8. Diagramas de Nyquist obtidos para os sistemas de revestimento Padrão 1 e Padrão 2, no momento inicial do teste de EIS. Medida realizada no E_{OCP} . Área da amostra = $9,9 \text{ cm}^2$.

Em um primeiro momento, foram utilizados os diagramas de Nyquist iniciais para se avaliar o caráter protetivo dos revestimentos. Para o diagrama de Nyquist obtido, pode ser associado um circuito elétrico equivalente que represente este diagrama (AMIRUDIN, THIERRY, 1995; HSU, MANSFELD, 2001; LASIA, 2014). Pelo formato do

diagrama obtido (semi-círculo) e considerando-se que no instante inicial não há o processo de corrosão, ou seja, os íons cloreto da solução ainda não atingiram a superfície do metal, associou-se ao diagrama o circuito elétrico representado na Figura 9.

Figura 9. Circuito elétrico equivalente aos diagramas de Nyquist obtidos na Figura 8.

Na Figura 9, R_s representa a resistência da solução eletrolítica, R_c a resistência da tinta e C_c (CPE), a capacitância da tinta. O caráter protetivo anticorrosivo está fundamentalmente associado ao valor de R_c . Quanto maior for o valor determinado de R_c , maior será a capacidade protetiva do sistema de revestimento.

Utilizando-se o Software Nova 10.1, foi realizada a simulação do circuito elétrico mostrado na Figura 9 para os Diagramas de Nyquist iniciais obtidos para o Padrão 1 e Padrão 2. Os valores de R_c determinados a partir da simulação são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de R_c determinados para as amostras Padrão 1 e Padrão 2 no instante inicial.

Amostra	R_c (M Ω)
Padrão 1	19,7
Padrão 2	670,0

Avaliando-se os valores de R_c determinados na Tabela 6, induz-se que o sistema tradicional de revestimento base solvente, formado por três componentes –

Padrão 2 – apresentará uma melhor resistência à corrosão do que o Padrão 1, sistema de revestimento DTM base solvente, uma vez que o Padrão 2 apresenta um valor superior de R_c em relação ao Padrão 1. No entanto, ressalta-se que o valor determinado na Tabela 6 refere-se ao instante inicial, devendo também ser avaliado o comportamento dos revestimentos em função do tempo de imersão em solução de NaCl a 3,0 %.

A figura 10 apresenta o Diagrama de Bode, de $\log |Z|$ em função de $\log f$, obtidos para os sistemas de revestimento base solvente Padrão 1 e Padrão 2, em função do tempo de imersão em solução NaCl a 3,0 %.

Figura 10. Diagramas de Bode, $\log |Z|$ vs. $\log f$, obtidos para os sistemas de revestimento Padrão 1 e Padrão 2, em função do tempo de imersão em solução NaCl a 3,0 %. Medida realizada no E_{OCP} . Área da amostra = $9,9 \text{ cm}^2$.

Pela análise da Figura 10, o primeiro fator a ser observado é que para todos os tempos de imersão, os valores de $|Z|$ em baixa frequência obtidos para o Padrão 2 são sempre superiores (uma década) em relação aos obtidos para o Padrão 1, indicando assim um maior caráter protetivo anticorrosivo do Padrão 2 em relação ao Padrão 1.

Outro fator interessante a ser observado é o comportamento do valor de $|Z|$ em baixa frequência em função do tempo. Para o sistema de revestimento base solvente Padrão 1, os valores de $|Z|$ apresentaram uma queda inicial, após 24 horas de imersão em NaCl a 3,0 %, no entanto, após períodos maiores de imersão, os valores de $|Z|$ apresentam uma tendência ao crescimento, indicando-se assim um ganho de caráter protetivo do revestimento, uma vez que os valores finais obtidos são superiores em relação ao valor inicial determinado. Para o sistema de revestimento base solvente Padrão 2, observou-se comportamento semelhante, no entanto, os valores finais obtidos de $|Z|$ em baixa frequência são inferiores em relação ao valor inicial determinado. Para facilitar a visualização deste efeito, a Figura 11 apresenta os valores de $|Z|$ em baixa frequência, 100 mHz, obtido para os diferentes períodos de imersão em NaCl a 3,0 % para as amostras Padrão 1 e Padrão 2.

Figura 11. Avaliação de $|Z|$ em baixa frequência – 100 mHz – em função do tempo de imersão, em dias, em solução NaCl a 3,0 % - Padrão 1 e Padrão 2.

4.1.3. Avaliação do desempenho anticorrosivo - Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina

Nas Figuras de 12 a 16, são apresentados os registros fotográficos realizados para as amostras Padrão 1 e Padrão 2 nos instantes iniciais e após 72, 96, 192 e 500 horas de exposição em câmara de névoa salina.

Figura 12. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Padrão 2 - Início.

Figura 13. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Padrão 2 - Após 72 horas de exposição.

Figura 14. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Padrão 2 - Após 96 horas de exposição.

Figura15. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Padrão 2
- Após 192 horas de exposição.

Figura 16. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Padrão 2
- Após 500 horas de exposição.

As Tabelas 7 e 8 apresentam a avaliação de formação de bolhas conforme norma ASTM D714-02 e a avaliação de corrosão na superfície da película conforme norma ASTM D610-08. Foram realizadas avaliações para os mesmos períodos de exposição mostrados nas Figuras de 13 a 16 acima, 72, 96, 192 e 500 horas.

Tabela 7. Avaliação de formação de bolhas conforme norma ASTM D714-02 – Padrão 1 e Padrão 2.

Amostra	72 h	96 h	192 h	500 h
Padrão 1	10	8F	2F - no corte	2F - no corte
Padrão 2	10	2F - no corte	2F - no corte	2 MD

Tabela 8. Avaliação de corrosão na superfície da película conforme norma ASTM D610-08 – Padrão 1 e Padrão 2.

Amostra	72 h	96 h	192 h	500 h
Padrão 1	10	10	10	10
Padrão 2	10	10	10	10

Como pode ser observado pela análise das Figuras de 13 a 16 e das Tabelas 7 e 8, ambos os sistemas de revestimento base solvente, DTM (Padrão 1) e sistema tradicional (Padrão 2), apresentaram excelente desempenho no teste de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina, não apresentando nenhum ponto de corrosão sobre a superfície da película de tinta mesmo após longo período de exposição – 500 horas.

A diferença de desempenho mais notória entre as amostras pode ser observada para o período de exposição de 500 horas, em que o Padrão 2 apresentou um alto índice de formação de bolhas, grandes e espalhadas pela superfície da amostra. No entanto, mesmo com a alta ocorrência de bolhas, a amostra não apresentou pontos de

corrosão sobre a superfície, indicando que provavelmente há uma falha de aderência entre as camadas, de modo que a película formada pelo Intermediário/Top Coating destaca-se da película formada pelo Primer, no entanto, esta última camada mantém-se aderida ao metal conferindo-lhe proteção e evitando o início do processo de corrosão. Pode-se concluir, portanto, que a eficiência em relação à proteção do metal no teste de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina é semelhante entre os sistemas de revestimento protetivo base solvente, DTM e tradicional, para o número de horas de exposição avaliado.

4.2. Avaliação das tintas DTM Base Água formuladas vs. Sistema DTM Base Solvente

4.2.1. Avaliação da estabilidade térmica das tintas formuladas

É fundamental que uma tinta apresente uma boa estabilidade térmica, ou seja, deve-se garantir que a tinta, logo após sua produção e durante o período de estocagem/transporte/prateleira, mantenha suas propriedades físicas inalteradas, ou seja, não apresente problemas de separação de fase, sedimentação e alta variação de viscosidade e/ou pH. Para garantir estas propriedades, é fundamental a escolha de um dispersante adequado para o sistema bem como um correto controle da viscosidade (PETRI, 2014), a fim de se garantir uma boa estabilidade da dispersão de pigmentos/cargas minerais. Além disso, outros fatores como a compatibilidade entre os demais aditivos que compõem a formulação, bem como a estabilidade da dispersão polimérica utilizada na formulação e a estabilidade do espessante utilizado podem interferir no resultado final de estabilidade da tinta.

Como a realização de testes fiéis à realidade é inviável, pois requereria a realização de testes por um período mínimo de seis meses, realiza-se a avaliação em ensaio acelerado, ou seja, as amostras são submetidas a um ciclo de calor por um período de até 30 dias em estufa a 60 °C, sendo avaliado a variação de pH e viscosidade KU do sistema, bem como o aspecto da tinta – verifica-se se não houve separação de fase, sedimentação, formação de grumos, formação de película na superfície e desenvolvimento de mau odor. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 9 abaixo, em que também são apresentados os valores de densidade das tintas.

Tabela 9. Avaliação da estabilidade térmica das tintas formuladas.

Amostra	Densidade (g.cm⁻³)	pH	Viscosidade (KU)	Aspecto
<i>Tinta 1</i>				
Início	1,21	8,24	106	Homogêneo
Após 7 dias em estufa a 60°		8,26	103	Homogêneo
Após 30 dias em estufa a 60°		8,18	101	Homogêneo
<i>Tinta 2</i>				
Início	1,17	8,21	92	Homogêneo
Após 7 dias em estufa a 60°		8,10	84	Homogêneo
Após 30 dias em estufa a 60°		8,09	84	Leve sedimentação
<i>Tinta 3</i>				
Início	1,21	8,43	102	Homogêneo
Após 7 dias em estufa a 60°		8,42	100	Homogêneo
Após 30 dias em estufa a 60°		8,42	100	Homogêneo

Tinta 4				
Início	1,20	8,22	101	Homogêneo
Após 7 dias em estufa a 60°		8,06	98	Homogêneo
Após 30 dias em estufa a 60°		8,03	96	Leve sedimentação
Tinta 6				
Início	1,19	8,33	96	Homogêneo
Após 7 dias em estufa a 60°		8,24	94	Homogêneo
Após 30 dias em estufa a 60°		8,14	92	Homogêneo
Tinta 8				
Início	1,19	8,38	90	Homogêneo
Após 7 dias em estufa a 60°		8,33	92	Homogêneo
Após 30 dias em estufa a 60°		8,32	85	Homogêneo

Observando-se a Tabela 9, o fator mais interessante a ser observado é que as Tintas 2 e 4 apresentaram uma leve sedimentação após o período de 30 dias em estufa a 60 °C, indicando assim que a presença de fosfato de zinco na formulação afeta ligeiramente a estabilidade do sistema. Para melhorar esta estabilidade do sistema, é necessário reavaliar a concentração de dispersante nas formulações das tintas 2 e 4, sendo possível realizar um teste para determinação da concentração ótima de dispersante no sistema de acordo com a metodologia descrita por DÖRR, HOLZINGER, 1990. Outro fator importante a ser observado é que a presença do inibidor de corrosão orgânico não afeta a estabilidade da tinta – vide comparação entre tintas 1 e 3 e tintas 6 e 8.

4.2.2. Avaliação do poder de cobertura das tintas – úmida e seca

O poder de cobertura das tintas foi avaliado conforme norma ABNT NBR 14943 – Determinação do poder de cobertura de tinta úmida e ABNT NBR 15314 – Determinação do poder de cobertura em película de tinta seca obtida por extensão. Os resultados obtidos para cobertura úmida e seca são mostrados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10. Avaliação do poder de cobertura de tinta úmida conforme ABNT NBR 14943.

Amostra	Razão de Contraste (%)	Desvio padrão
Padrão 1	82,3	1,3
Tinta 1	90,3	0,8
Tinta 2	87,1	1,8
Tinta 3	87,0	0,5
Tinta 4	81,2	4,6
Tinta 6	81,7	1,2
Tinta 8	83,1	3,5

Tabela 11. Avaliação do poder de cobertura de tinta seca obtida por extensão conforme ABNT NBR 15314.

Amostra	Razão de Contraste (%)	Desvio padrão
Padrão 1	77,0	1,0
Tinta 1	86,4	3,9
Tinta 2	79,7	2,3
Tinta 3	86,4	2,0
Tinta 4	71,4	4,9
Tinta 6	76,6	2,4
Tinta 8	77,9	1,7

Pela análise das tabelas 10 e 11, verifica-se que assim como esperado, as formulações contendo apenas dióxido de titânio na formulação – Tintas 1 e 3 – apresentam sempre valores de razão de contraste maiores em relação às demais formulações. Este fator é explicado em função do índice de refração do titânio (2,70) ser maior em relação aos índices de refração do fosfato de zinco (1,60) e do caulim (1,56) (DÖRR, HOLZINGER, 1990), sendo o dióxido de titânio considerado um pigmento, e o fosfato de zinco e o caulim, considerados cargas minerais ou *extenders*. Outro fator a ser observado é que a presença do inibidor de corrosão orgânico parece ter afetado significativamente os valores de razão de contraste apenas das formulações que contém fosfato de zinco – tintas 2 e 4. Por fim, é importante ressaltar que todas as tintas formuladas apresentaram valores de razão contraste, tanto para cobertura úmida quanto para cobertura seca, superiores ou muito próximos à amostra comercial base solvente Padrão 1.

4.2.3. Avaliação da resistência à água das tintas formuladas – Determinação da absorção de água, permeabilidade ao vapor d'água e ângulo de contato

A avaliação da resistência à água dos filmes de tintas foi avaliada por dois métodos: absorção de água, em que a película de tinta é submersa totalmente em água e avalia-se o quanto o filme de tinta absorve de água, e permeabilidade ao vapor d'água, em que é determinada a quantidade de vapor d'água passante pela película de tinta.

A Figura 17 apresenta os valores de absorção de água das películas de tinta submetidas a três períodos de imersão distintos: 24 horas, 72 horas e 7 dias. Foi

avaliado o sistema DTM base solvente, denominado Padrão 1, e todas as tintas base água formuladas.

Figura 17. Avaliação da absorção de água das películas de tintas para três tempos de imersão em água – 24 horas, 72 horas e 7 dias.

Pela análise da Figura 17, o primeiro fator a ser observado é que o Padrão 1, para os três tempos de imersão em água avaliados, apresenta valores de absorção de água inferiores em relação a todas as outras tintas formuladas base água. Outro fator interessante a ser observado é que as tintas que contém fosfato de zinco na formulação, tintas 2 e 4, apresentam valores de absorção de água inferiores em relação às demais tintas para os tempos de imersão de 72 h e 7 dias. A presença do inibidor de corrosão orgânico na formulação (tintas 1 vs. 3, 2 vs. 4 e 6 vs. 8) ocasionou um

aumento dos valores de absorção de água. A presença do agente reticulante (tinta 2 vs. 9) não ocasionou uma queda no valor de absorção de água, ao contrário do esperado.

A figura 18 apresenta os valores de permeabilidade ao vapor d'água das películas de tinta, sendo que a análise foi realizada para os períodos de 24 horas, 7 dias, 14 dias e 21 dias. Foi avaliado o sistema DTM base solvente, denominado Padrão 1, e todas as tintas base água formuladas.

Figura 18. Avaliação da permeabilidade ao vapor d'água das películas de tinta.

Avaliando-se comparativamente o desempenho das tintas na Figura 18, verifica-se que o comportamento das películas de tinta em relação à permeabilidade ao vapor d'água é muito similar ao observado no gráfico da Figura 17, em que é avaliada a absorção de água por imersão: o Padrão 1 apresenta valores de permeabilidade ao vapor d'água inferiores em relação a todas as tintas, com apenas uma ressalva para o

tempo de avaliação de 24 horas, em que as tintas 2 e 4, que continham fosfato de zinco na formulação, apresentaram valores inferiores ao do Padrão 1; outra observação interessante é que à medida que se aumenta o tempo de avaliação, a diferença entre o Padrão 1 Base Solvente e as demais tintas formuladas base água tende a aumentar. As tintas 2 e 4, que contém fosfato de zinco na formulação, apresentaram valores de permeabilidade inferiores em relação às demais tintas base água formuladas. A presença do inibidor de corrosão orgânico na formulação aumentou ligeiramente os valores de permeabilidade e a presença de agente reticulante na formulação não diminuiu os valores de permeabilidade, ao contrário do que era esperado.

A Figura 19 apresenta os valores de ângulo de contato, tanto de avanço quanto de recesso, bem como a histerese do ângulo de contato, ou seja, a diferença entre o ângulo de avanço e o ângulo de recesso.

Figura 19. Avaliação do ângulo de contato das tintas – Ângulo de avanço, recesso e histerese.

Pela avaliação da Figura 19, verifica-se que o sistema DTM base solvente, Padrão 1, apresenta um maior valor de ângulo de contato em relação a todas as tintas base água formuladas, com exceção ao ângulo de avanço da Tinta 1. O ângulo de contato de avanço é superior a 90° (caráter hidrofóbico) apenas para estas duas amostras. Contrariamente aos testes de absorção de água e permeabilidade ao vapor d'água, as tintas que continham fosfato de zinco na formulação apresentaram o pior desempenho – valores de ângulo de contato menores. Já o efeito da presença do inibidor de corrosão orgânico se manteve, verificando-se uma leve queda para as amostras que continham inibidor de corrosão orgânico na formulação em relação às que não continham. O efeito da presença do agente reticulante na formulação também foi o mesmo que o observado para os demais testes, sendo que sua presença não proporcionou um incremento dos valores de ângulo de contato.

Os valores de histerese para todas as amostras foram altos ($\Delta\theta > 10^\circ$), o que indica o caráter heterogêneo, não ideal, das superfícies das tintas avaliadas – um fator interessante a ser observado é que a histerese do Padrão 1 foi inferior em relação às demais amostras de tintas, indicando uma melhor homogeneidade da superfície da película de tinta, que pode estar associada à uma melhor qualidade do filme de tinta formado. Comparando-se apenas as tintas base água formuladas, verifica-se que as amostras que continham caulim na composição apresentaram os menores valores de histerese.

Os testes de resistência à água mostraram que a tinta DTM base solvente, Padrão 1, apresentou um comportamento superior em relação a todas as tintas base água formuladas, observando-se menores valores de absorção de água e permeabilidade ao vapor d'água e maiores valores de ângulo de contato. Este melhor

desempenho em relação à resistência à água está associado com a formação de filme de cada tinta – quanto mais “fechado” for o filme formado pelos componentes da tinta, fundamentalmente, o polímero, os pigmentos e cargas minerais, maior será a resistência à água da película de tinta. No caso do Padrão 1, na composição da tinta utiliza-se uma resina alquídica (AKZO NOBEL, 2014). O processo de cura de uma resina alquídica envolve basicamente a reação do oxigênio do ar com a resina, mais especificamente, a reação do oxigênio com as insaturações presentes nas cadeias dos ácidos graxos dos óleos vegetais que compõem a resina alquídica. Sem contato com o oxigênio do ar, quando a tinta está dentro da lata no estado líquido, as cadeias carbônicas possuem mobilidade e, ao passo que a tinta é aplicada e a superfície do filme depositado entra em contato com o oxigênio do ar, as cadeias carbônicas perdem a mobilidade e passam para o estado sólido (FAZENDA, 2009). Já no caso das tintas base água formuladas, o polímero utilizado está disperso em água, e portanto, o processo de formação do filme da tinta se dá por coalescência, um processo fundamentalmente físico, em que basicamente as partículas de polímero, à medida em que a água contida na formulação da tinta evapora, se fundem e formam a matriz polimérica da tinta, não havendo nenhum tipo de reação química envolvida no processo (WINNICK, 1997). Portanto, a malha polimérica formada pela resina alquídica, em que há reação química envolvida no processo de cura, deve ser mais fechada/empacotada do que a malha polimérica formada pela dispersão acrílica, resultando assim em uma maior resistência à água. Além disso, o menor valor de histerese do ângulo de contato observado para o Padrão 1 corrobora o fato do revestimento base solvente ter formado uma película de melhor qualidade, mais homogênea.

Comparando-se apenas as tintas base água entre si, verifica-se que a presença de fosfato de zinco na formulação proporciona um melhor desempenho em relação à resistência à água nos testes de absorção de água e permeabilidade ao vapor d'água. Este fator pode estar associado às propriedades de barreira do fosfato de zinco, que de acordo com alguns autores (BEIRO et. al, 2003; DEL AMO et. al, 1998) é um dos fatores relacionados à performance anticorrosiva deste componente. Comparando-se as tintas formuladas com apenas dióxido de titânio (tintas 1 e 3) com as tintas que contêm caulim em sua formulação (tintas 6 e 8), verifica-se que as tintas apresentaram desempenho similar.

4.2.4. Avaliação da aderência das tintas sobre o substrato

A Figura 20 apresenta as fotos de um corpo de prova de cada tinta avaliada em relação à aderência conforme norma ABNT NBR 11003.

Figura 20. Avaliação da aderência das tintas conforme norma ABNT NBR 11003 – Cura 24h.

Utilizando o gabarito contido na norma ABNT NBR 11003, anexado ao apêndice deste trabalho, realizou-se a classificação do grau de aderência das tintas. Esta classificação é mostrada na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12. Classificação do grau de aderência das tintas sobre o substrato metálico.

Amostra	Classificação do grau de aderência
Padrão 1	Y_0X_1
Tinta 1	Y_0X_0
Tinta 2	Y_0X_0
Tinta 3	Y_1X_0
Tinta 4	Y_0X_0
Tinta 6	Y_1X_0
Tinta 8	Y_0X_1

Como poder ser observado pela análise da Figura 20 e da Tabela 12, todas amostras apresentaram excelente desempenho de aderência sobre o substrato de aço carbono. Apesar das amostras Padrão 1, Tinta 3 e Tinta 6 terem apresentado um desempenho levemente inferior em relação às demais tintas, não foi observado diferenças significativas do grau de aderência das tintas sobre o metal que poderiam comprometer o desempenho anticorrosivo das mesmas. Este desempenho similar entre as amostras formuladas está dentro do esperado, uma vez que a aderência da película de tinta sobre o substrato é muito mais dependente do polímero utilizado na formulação do que o pigmento/carga mineral utilizado em sua formulação (ELIZALDE, AMTHOR, MOORE, 2010).

4.2.5. Avaliação do desempenho anticorrosivo – Medidas de potencial de circuito aberto

Os valores de espessura seca das camadas das tintas aplicadas para avaliação de desempenho anticorrosivo são mostrados na Tabela 13 abaixo.

Tabela 13. Valores de espessura seca das camadas formadas pelas tintas DTM avaliadas.

Amostra	Espessura seca (μm)	Desvio padrão
Padrão 1	102	4
Tinta 1	94	4
Tinta 2	96	5
Tinta 3	101	4
Tinta 4	101	6
Tinta 6	98	6
Tinta 8	98	6

A Figura 21 apresenta os valores medidos de potencial de circuito aberto, E_{OCP} , de todas as tintas base água formuladas bem como do Padrão 1, em solução de NaCl 3,0 % em massa em função do tempo de imersão.

Figura 21. Avaliação do potencial de circuito aberto - E_{OCP} – vs. Ag/AgCl das tintas base água formuladas e Padrão 1, em solução NaCl a 3,0 %, em função do tempo de imersão.

Avaliando-se a Figura 21, o primeiro fator a ser observado é que as tintas 2 e 9, que contém fosfato de zinco na formulação, apresentam comportamento distinto de todas as demais tintas. Estas tintas apresentam valores de E_{OCP} iniciais superiores em relação à todas as outras tintas base água formuladas, entre 0 e 100 mV, sendo esta faixa de valor inferior apenas ao valor de E_{OCP} inicial determinado para o Padrão 1, por volta de 220 mV. O segundo fator a ser observado é o comportamento do valor de E_{OCP} em função do tempo de imersão: para as tintas 2 e 9, observa-se um aumento dos valores de potencial de circuito aberto em função do tempo, ao passo que para todas as outras demais tintas, verifica-se uma queda dos valores de potencial de circuito aberto que tende a se estabilizar após certo período de imersão, sendo este período variável

para cada tinta. Este comportamento indica um processo de proteção anódica pelo revestimento (SAKHRI et. al, 2010).

Outro comportamento interessante a ser observado é o da Tinta 4, que contém fosfato de zinco e um inibidor de corrosão orgânico em sua formulação. A tinta apresenta uma forte queda no valor de E_{OCP} após 24 horas de imersão, cerca de 450 mV, associado a uma perda da capacidade protetiva do revestimento, no entanto, após este período, os valores de potencial de circuito aberto tendem a aumentar, indicando a ação do inibidor de corrosão orgânico. A ação do inibidor de corrosão orgânico também pode ser observada quando se compara a Tinta 1 com a Tinta 3: verifica-se que para a tinta contendo o inibidor de corrosão orgânico, Tinta 3, a queda dos valores de potencial de circuito aberto é mais suave, levando-se um maior período de tempo para se atingir uma faixa de estabilização por volta de -600 mV.

Por fim, pela observação da Figura 21, verifica-se que as tintas 1, 3, 6 e 8 apresentam comportamento muito semelhante: os valores de E_{OCP} iniciam entre -50 e -200 mV, apresentam uma forte queda logo após um período de imersão de 24 horas, indicando assim um baixo poder de proteção anticorrosiva por estas tintas, e tendem a se estabilizar próximo de -600 mV após um período de sete dias de imersão, apresentando assim os menores valores observados de E_{OCP} finais observados para todas as tintas avaliadas.

4.2.6. Avaliação do desempenho anticorrosivo – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 22 apresenta os Diagramas de Nyquist obtidos para todas as tintas base água formuladas e para o sistema DTM base solvente, Padrão 1, obtido no início do período de exposição à solução de NaCl a 3,0 % em massa.

Figura 22. Diagramas de Nyquist obtidos para todas tintas base água formuladas e para o Padrão 1, no momento inicial do teste de EIS. Medidas realizadas em E_{OCP} em solução NaCl a 3,0 % em massa. Área da amostra = $9,9 \text{ cm}^2$.

Como pode ser observado pela análise da Figura 22, apenas as tintas 2,4 e 9, além do Padrão 1, apresentaram o comportamento - formato do Diagrama de Nyquist em semi-círculo - esperados para uma tinta em que não foi iniciado o processo de corrosão. Para as demais tintas, 1, 3, 6 e 8, verificou-se um comportamento que indica

que o processo de corrosão do metal foi iniciado logo no início do período de exposição da amostra à solução de NaCl a 3,0 %. Para as tintas que apresentaram o diagrama de Nyquist em formato de semi-círculo, associou-se a estes diagramas um circuito equivalente conforme o mostrado na Figura 9, constituído por R_s , a resistência da solução eletrolítica, R_c , a resistência da tinta, e C_c (CPE), a capacitância da tinta. Os valores obtidos de R_c para as amostras são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Valores de R_c determinados para as amostras Padrão 1 e tintas base água 2, 4 e 9.

Amostra	R_c (MΩ)
Padrão 1	19,7
Tinta 2	364
Tinta 4	454
Tinta 9	842

Pela análise da Tabela 14, espera-se que a presença de agente reticulante na formulação da tinta contendo fosfato de zinco seja mais eficiente do que a presença de um inibidor de corrosão orgânico, uma vez o valor de R_c determinado para a Tinta 9 é superior ao determinado para a Tinta 4. Pela análise da Tabela 14 também se espera que a presença do inibidor de corrosão orgânico proporcione uma melhora do caráter protetivo da tinta, uma vez que o valor determinado de R_c para a Tinta 4 é superior em relação ao da Tinta 2. Por último, deve ser ressaltado o fato de que os valores de R_c determinados para todas as tintas base água na Tabela 14 são superiores ao do Padrão 1, sistema DTM base solvente, indicando que, no momento inicial, as tintas base água apresentam um desempenho superior em relação à tinta base solvente. No entanto, não se pode afirmar categoricamente que as tintas base água oferecerão uma melhor proteção contra a corrosão ao metal: conforme mencionado no item 4.1.2. deste

trabalho, é fundamental avaliar o comportamento das películas em função do tempo de imersão, já que os resultados de avaliação de resistência à água demonstraram que as tintas base água apresentam desempenho muito inferior em relação à tinta base solvente, e a proteção que as tintas oferecerão contra a corrosão dependerão fundamentalmente da resistência à água/passagem de íons cloreto que as películas formadas oferecem sobre o substrato.

As figuras 23 e 24 apresentam o Diagrama de Bode, de $\log |Z|$ em função de $\log f$, obtidos para todas as tintas base água formuladas e para o Padrão 1, em função do tempo de imersão em solução NaCl a 3,0 %, sendo que a Figura 23 apresenta as tintas classificadas com melhor desempenho (Padrão 1 e Tintas 2, 4 e 9), e a Figura 24, as tintas de pior desempenho (Tintas 1, 3, 6 e 8).

Figura 23. Diagramas de Bode, $\log |Z|$ vs. $\log f$, obtidos para as tintas base água formuladas de melhor desempenho e para o Padrão 1, em função do tempo de imersão em solução NaCl a 3,0 %. Medidas realizadas em E_{OCP} . Área da amostra = $9,9 \text{ cm}^2$.

Figura 24. Diagramas de Bode, $\log |Z|$ vs. $\log f$, obtidos para as tintas base água formuladas de pior desempenho, em função do tempo de imersão em solução NaCl a 3,0 %. Medidas realizadas em E_{OCP} . Área da amostra = $9,9 \text{ cm}^2$.

Pela análise da Figura 23, verifica-se que todas as tintas base água que continham fosfato de zinco na formulação, Tintas 2, 4 e 9, apresentam valores de $|Z|$ em baixa frequência iniciais superiores ao apresentado pelo Padrão 1, indicando assim, no momento inicial, um maior caráter protetivo destes revestimentos base água em

relação ao revestimento base solvente. No entanto, após um período de imersão em solução de NaCl a 3,0 % de 24 horas, as tintas 2 e 4 apresentam uma forte queda do valor de $|Z|$ em baixa frequência (100 mHz), ao passo que a tinta 9, que contém agente reticulante em sua formulação, apresenta uma manutenção em seu valor. O Padrão 1, base solvente, apresenta uma leve queda no valor de $|Z|$ após 24 horas de imersão, como pode ser avaliado mais facilmente pela observação da Figura 25.

Figura 25. Avaliação de $|Z|$ em baixa frequência – 100 mHz – em função do tempo de imersão, em dias, em solução NaCl a 3,0 % - Padrão 1 e tintas base água de melhor desempenho.

Após um período de 72 horas, a tinta 9 apresenta uma brusca queda no valor de $|Z|$, indicando uma degradação do caráter protetivo do filme – a presença do agente reticulante retarda o processo de degradação por um curto período de tempo de imersão, no entanto, não é capaz de manter a resistência à água/passagem de íons cloreto pelo filme de tinta após um período de imersão de 72 horas. Para as tintas 2 e 4, é observada mais uma queda no valor de $|Z|$ em baixa frequência para o período de 72 horas em relação ao período de imersão de 24 horas, sendo que o valor de $|Z|$ tende a

se manter em função do tempo de exposição, como pode ser observado no gráfico mostrado na Figura 25. O Padrão 1, por sua vez, apresenta um aumento no valor de $|Z|$ em função do tempo de imersão, indicando a não degradação do caráter protetivo do revestimento, e ainda mais, demonstrando um aumento do caráter protetivo em função do tempo. Verifica-se que o valor de $|Z|$ para a Tinta 9, após 21 dias de imersão em NaCl a 3,0 %, é superior em relação ao obtido para o Padrão 1, o que avaliando-se apenas este número, demonstra um maior caráter protetivo da Tinta 9 em relação ao Padrão 1, no entanto, deve-se ser considerado a queda observada no valor de $|Z|$ após 72 horas para caracterizar sua propriedade protetiva: houve uma forte queda no valor após 72 horas em relação ao valor inicial, o que demonstra que houve degradação do caráter protetivo do filme, ao passo que para o Padrão 1, não é observada esta degradação do caráter protetivo da película de tinta. Por fim, outro ponto interessante a ser observado é que o valor de $|Z|$ para os períodos de exposição maiores (a partir de 7 dias) são superiores para a Tinta 2 em relação à Tinta 4, indicando que a presença do inibidor de corrosão orgânico, neste caso, não proporcionou um aumento do caráter protetivo do revestimento.

Na literatura, há uma falta de trabalhos que avaliem tintas acrílicas base água anticorrosivas e há uma falta ainda maior de trabalhos que realizem um acompanhamento dos valores de $|Z|$ em função do tempo de imersão para tintas acrílicas base água. De maneira geral, a maioria dos trabalhos em que são avaliadas formulações de tintas base água faz a avaliação por meio da técnica de EIS apenas para o instante inicial (no máximo após 2 horas de imersão do corpo de prova na solução de NaCl), como é o caso do trabalho publicado por TIU et. al, 2016. No trabalho mencionado, são avaliadas tintas acrílicas base água com diferentes concentrações de

inibidor de corrosão por meio da técnica de EIS, mas apenas para o período de uma hora de imersão, sendo que a tinta de melhor desempenho apresentou um valor de R_c correspondente a $1,00 \times 10^5 \Omega$ em solução NaCl a 5,0%, com uma espessura seca de película entre 25 e 35 μm .

A observação da Figura 24 demonstra o mal desempenho em relação ao caráter protetivo das tintas 1, 3, 6 e 8. Todas as tintas apresentam baixos valores iniciais de $|Z|$ em baixa frequência, e além disso, apresentam queda acentuada em seus valores de $|Z|$ logo após 24 horas de imersão em NaCl a 3,0 %, indicando a ineficácia destes revestimentos para evitar-se a corrosão do substrato. Na Figura 26, são apresentados os valores de $|Z|$ em 100 mHz em função do tempo de imersão.

Figura 26. Avaliação de $|Z|$ em baixa frequência – 100 mHz – em função do tempo de imersão, em dias, em solução NaCl a 3,0 % - Tintas base água de pior desempenho.

4.2.7. Avaliação do desempenho anticorrosivo – Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina

Nas Figuras de 27 a 31, são apresentados os registros fotográficos realizados para as amostras Padrão 1 e Tintas 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 9 nos instantes iniciais e após 72, 96, 192 e 500 horas de exposição em câmara de névoa salina.

Figura 27. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Tintas 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 9 - Início.

Figura 28. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Tintas 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 9 - Após 72 horas de exposição.

Figura 29. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Tintas 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 9 - Após 96 horas de exposição.

Figura 30. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Tintas 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 9 - Após 192 horas de exposição.

Figura 31. Avaliação de ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina - Padrão 1 e Tintas 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 9 - Após 500 horas de exposição.

As Tabelas 15 e 16 apresentam a avaliação de formação de bolhas conforme norma ASTM D714-02 e a avaliação de corrosão na superfície da película conforme norma ASTM D610-08. Foram realizadas avaliações para os mesmos períodos de exposição mostrados nas Figuras de 27 a 31 acima, 72, 96, 192 e 500 horas.

Tabela 15. Avaliação de formação de bolhas conforme norma ASTM D714-02 – Padrão 1 e Tintas base água formuladas.

Amostra	72 h	96 h	192 h	500 h
Padrão 1	10	8F	2F – no corte	2F – no corte
Tinta 1	8D – ao redor do corte	8D	6D	4D
Tinta 2	2F – no corte	2F – no corte	4M – ao redor do corte	4M
Tinta 3	4D	4D	4D	4D
Tinta 4	4F – ao redor do corte	4M – ao redor do corte	2MD – ao redor do corte	2MD – ao redor do corte
Tinta 6	8M – ao redor do corte	8M – ao redor do corte	8D	8D
Tinta 8	6M – ao redor do corte	6M – ao redor do corte	6MD – ao redor do corte	4MD
Tinta 9	4F – no corte	4F – no corte	4M – ao redor do corte	2F

Tabela 16. Avaliação de corrosão na superfície da película conforme norma ASTM D610-08 – Padrão 1 e Tintas base água formuladas.

Amostra	72 h	96 h	192 h	500 h
Padrão 1	10	10	10	10
Tinta 1	8P	7H	2H	1H
Tinta 2	9P	9P	9P	4H
Tinta 3	7P	7H	1H	1H
Tinta 4	10	9P	9P	4G
Tinta 6	6P	6H	1H	1H
Tinta 8	5P	5H	3H	1G
Tinta 9	10	10	10	4G

Observando-se as figuras de 28 a 31, o primeiro fator a ser destacado é que as tintas base água que não contém em sua formulação o fosfato de zinco – Tintas 1, 3, 6 e 8 – apresentam pontos de corrosão na superfície da amostra logo após 72 horas de exposição em câmara de névoa salina, indicando um baixo caráter protetivo destes revestimentos e a importância da utilização do fosfato de zinco na formulação de tintas anticorrosivas.

Avaliando-se a questão da presença do inibidor de corrosão orgânico nas formulações que apresentaram pior desempenho – Tintas 1 vs. 3, 2 vs. 4 e 6 vs. 8 – constata-se que sua presença na formulação acarretou em uma maior formação de bolhas na superfície; no entanto, o inibidor de corrosão orgânico mostrou-se eficiente quando usado em conjunto com o fosfato de zinco nas regiões em que há falhas no filme de tinta (vide Figura 30, Tinta 2 vs. Tinta 4), conferindo uma maior proteção contra a corrosão nestas regiões.

Para as tintas de melhor desempenho, que contém fosfato de zinco na formulação, verifica-se que a presença do agente reticulante otimiza o desempenho anticorrosivo da película: avaliando-se a Figura 30, que apresenta os registros fotográficos após 192 horas de exposição, verifica-se que a Tinta 9 apresenta um melhor desempenho, tanto em relação quanto à formação de bolhas quanto em relação à presença de pontos de corrosão na superfície, indicando que a presença do agente reticulante contribui para uma melhor formação do filme, tornando-o mais impermeável e menos susceptível a falhas, como fica evidente quando se compara a Tinta 9 com a Tinta 2 na Figura 30.

Por fim, comprova-se que é possível o desenvolvimento de tintas base água que atendam aos possíveis parâmetros exigidos por norma brasileira – 72 horas de exposição para Primers e 120 horas de exposição para esmaltes dupla função – conforme foi verificado pelo desempenho da Tinta 9, no entanto, também fica evidente que ainda que suficiente ao estabelecido, o desempenho da tinta base água de melhor performance é inferior ao observado para a Tinta DTM base solvente, principalmente para longos períodos de exposição, como pode ser observado na Figura 31, que apresenta os resultados obtidos após 500 horas de exposição em câmara de névoa salina.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que é possível, para aplicações arquitetônicas, realizar a substituição de um sistema tradicional de pintura formado por três componentes (*Primer*, Intermediário e *Top Coating*) por um sistema DTM (*Direct to Metal*), formado por apenas um componente, obtendo-se o mesmo grau de proteção em relação à corrosão.

Em relação ao desenvolvimento de formulações de tinta DTM base água acrílica, a tinta 9 foi a que apresentou o melhor desempenho, atingindo-se o objetivo inicial determinado de resistir a 120 horas de exposição em ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina e abrindo-se assim a possibilidade de substituição de tintas alquídicas base solvente por tintas acrílicas base água para aplicações que requeiram tal desempenho. Ao mesmo tempo, os resultados obtidos para maiores períodos de exposição demonstraram que as tintas base água apresentam desempenho aquém das tintas base solvente, sendo a resistência à água um fator determinante para melhoria da proteção contra a corrosão das tintas base água.

A avaliação dos diferentes componentes nas formulações estudadas demonstrou que o uso do fosfato de zinco como pigmento anticorrosivo e a garantia de uma boa reticulação do filme, por meio do uso de agentes reticulantes, são fatores fundamentais para se obter tintas com desempenho anticorrosivo satisfatório. O uso de inibidor de corrosão orgânico mostrou-se de grande utilidade para evitar a corrosão em regiões em que há falhas no revestimento.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A primeira sugestão para trabalhos futuros consiste na mudança do método de aplicação das tintas, de aplicação por extensão para aplicação por pistola. Seria útil reavaliar a tinta DTM base solvente e as tintas DTM base água que apresentaram melhor desempenho por um método de aplicação que se aproxima mais da realidade, além de ser esperada uma otimização do desempenho, visto que a aplicação por pistola proporciona um menor número de falhas do filme em relação à aplicação por extensão.

Pela análise dos resultados apresentados, o maior desafio consiste em melhorar as propriedades anticorrosivas das tintas base água para longos períodos de exposição. Como sugestões para se obter tal melhoria tem-se os seguintes pontos:

- Avaliação do efeito dos antiespumantes sobre as propriedades anticorrosivas - os resultados demonstraram que a garantia de uma boa formação de filme é fundamental para se evitar o aparecimento de pontos de corrosão. Devido à alta tensão superficial destes componentes, podem ocorrer falhas durante o processo de aplicação que levam a formação de pontos mais susceptíveis à corrosão no filme. A avaliação da relação tensão superficial do filme vs. tipo de antiespumante vs. concentração vs. desempenho anticorrosivo seria útil para avaliação deste quesito;
- Melhoria da resistência à água: avaliar o efeito da adição de componentes hidrofóbicos, como siloxanos e fluorcarbonos, na formulação de tinta DTM base água de melhor desempenho em relação à resistência à água e à corrosão;
- Modificações na dispersão polimérica: avaliar outras dispersões poliméricas ou modificações na dispersão polimérica utilizada a fim de obter uma melhoria da propriedade de resistência à água.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAFATI [2018] Disponível em <https://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>, acesso em 29/01/2018.

Akzo Nobel [2014] Disponível em <https://9b9feb98d1092ee33c91-e0afc3c51a16ffbedb2859d0feda021b.ssl.cf3.rackcdn.com/docs/crbprtferrolack-branco.pdf>, acesso em 21/01/2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D610-08: Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D714-02: Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D 870: Standard Test Method for water absorption of plastics, 2015

Amirudin, A., & Thierry, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 26, p. 1-28, 1995.

Amirudin, A., Barreau, C., & Thierry, D. Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v. 25, p. 339-355, 1995.

Amo, B. d., Romagnoli, R., Vetere, V., & Hernández, L. Study of the anticorrosive properties of zinc phosphate in vinyl paints. **Progress in Organic Coatings**, v.33, p. 28-35, 1998

Angus [2018] Disponível em <http://www.angus.com/literature/index#>, acesso em 08/02/2018.

Aoki, I. V. Apostila da disciplina PQI-5760 - Corrosão e métodos de proteção em materiais metálicos. 2006. São Paulo, São Paulo, Brasil: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8094: Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição à névoa salina, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11003: Determinação da aderência, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14943: Determinação do poder de cobertura de tinta úmida, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15158: Limpeza de superfícies de aço por produtos químicos, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15314: Determinação do poder de cobertura em película de tinta seca obtida por extensão, 2015.

Bacon, R., Smith, J., & Rugg, F. Electrolytic resistance in evaluating protective merit of coating metals. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.40, p. 161-167, 1948.

Basf [2014] Disponível em <https://www.suvinil.com.br/pt/produtos/19/produto-suvinil.aspx>, acesso em 21/01/2018.

Beiro, M., Collazo, A., Izquierdo, M., Novoa, X., & Perez, C. Characterisation of the barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, p. 97-106, 2003.

Bethencourt, M., Botana, F., Cano, M., Osuna, R., & Marcos, M. Degradation mechanism of an acrylic water-based paint applied to steels. **Progress in Organic Coatings**, v.47, p. 164-168, 2003.

Brito, F. B. Influência de aditivos minerais em tintas látex. 2016. Trabalho de conclusão de curso, Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo.

Byk [2018] Disponível em <https://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/byk-019.php>, acesso em 05/02/2018.

Byk [2018] Disponível em <https://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/byk-024.php>, acesso em 05/02/2018.

Chemisol [2018] Disponível em <http://www.chemisol.com.br/produtos/butil-glicol/>, acesso em 08/02/2018.

Chemours [2015] Disponível em https://www.chemours.com/Titanium_Technologies/en_US/assets/downloads/Ti-Pure-R-706-product-information.pdf, acesso em 08/02/2018.

Ciro, R. CoatOSil MP 200 Epoxy Silane Oligomer: Study of Waterborne System for Glass Coating. Apresentação Momentive. 2017.

Clariant. Literatura Técnica, Biocidas, Fongrabac IG. 2012.

Clariant. Literatura Técnica, Biocidas, Nipacide OIT 45. 2012.

- Clariant [2018] Disponível em <http://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2013/12/09/18/26/Dispersogen-PCE>, acesso em 05/02/2018.
- Corrosionpedia [2018] Disponível em <https://www.corrosionpedia.com/definition/335/corrosion-potential>, acesso em 11/02/2018.
- Csudh [2018] Disponível em <http://www5.csudh.edu/oliver/chemdata/data-ksp.htm>, acesso em 22/07/2018.
- Dörr, H., & Holzinger, F. **Kronos Titanium Dioxide in Emulsion Paints**, Optimal Formulation for Quality and Efficiency. Leverkusen, Editora Kronos International INC, p.22, 1990.
- Dörr, H., & Holzinger, F. **Kronos Titanium Dioxide in Emulsion Paints**, Optimal Formulation for Quality and Efficiency. Leverkusen, Editora Kronos International INC, p.49, 1990.
- Dow [2012] Disponível em https://www.dow.com/flipbook/brasil/Dow-Construction/Solventes-Oxigenados/AD1E694E89BCA1C244F241473F20955/Solventes_Oxigenados.PDF, acesso em 08/02/2018.
- Elizalde, O., Amtor, S., & Moore, C. [2010] Disponível em <http://www2.basf.us/corporate/tradeshows/acs/docs/ClosingTheGap-AnticorrosionCoatings.pdf>, acesso em 13/02/2018.
- EPA [2018] Disponível em <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>, acesso em 10/02/2018.
- Fazenda, J. M. **Tintas, Ciência e Tecnologia**. 1ª Ed. São Paulo: ABRAFATI, Editora Blucher, 2009.
- Garden Química [2014] Disponível em <http://gardenquimica.com.br/boletim/Propilenoglicol.pdf>, acesso em 08/02/2018.
- Greenguard Certification [2018] Disponível em http://greenguard.org/en/indoorAirQuality/iaq_healthImpacts.aspx, acesso em 10/02/2018.
- Grupo Produquímica. Especificação de Produto - Fosfato de Zinco. 2009.

GS-11 – GREEN SEAL™ STANDARD FOR PAINTS AND COATINGS, Edition 3.1. July 12, 2013

Halox. Technical Data, Halox 515, Liquid Organic Corrosion Inhibitor. 2007.

Halox [2018] Disponível em <https://www.halox.com/inorganic-corrosion-inhibitors/>, acesso em 01/02/2018.

Hawkins, C., Sheppard, A., & T.G., W. Recent advances in aqueous two-component systems for heavy-duty metal protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 32.1, p. 253-261, 1997.

Hinds, G. [2018] Disponível em http://www.npl.co.uk/upload/pdf/the_electrochemistry_of_corrosion_with_figures.pdf, acesso em 11/02/2018.

Hsu, C., & Mansfeld, F. Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y0 into a capacitance. **Corrosion Science**, v. 57, p. 747-748, 2001.

Inspectioneering [2016] Disponível em <https://inspectioneering.com/news/2016-03-08/5202/nace-study-estimates-global-cost-of-corrosion-at-25-trillion-ann>, acesso em 10/02/2018.

Interbrasil [2016] Disponível em <http://interbrasilsa.com/o-dioxido-de-titanio/>, acesso em 01/02/2018.

Jasková, V., & Kalendová, A. Anticorrosive coatings containing modified phosphates. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, p. 328-334, 2012.

Lasia, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. New York, Ed. Springer Science+Business Media, p. 257, 2014.

Leite, A. d. Desenvolvimento e Estudo de tintas epóxis anticorrosivas ecologicamente corretas. 2004. Tese. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

M&M [2016] Disponível em <https://coatings.specialchem.com/news/industry-news/anti-corrosion-coating-market-to-reach-usd-30-04-billion-by-2021-m-m-000182678>, acesso em 05/07/2016.

Malgorzata, Z., & Gnot, W. Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 49.4, p. 358-371, 2004.

Mattos, B. B. Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autoreparadora. 2017. Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

Minérios Ouro Branco. Especificação de matéria prima - Caulim OB-2530. 2009.

Momentive. Technical Data Sheet. CoatOSil MP 200. 2014.

Momentive [2011] Disponível em <https://www.momentive.com/products/show-technical-datasheet.aspx?id=10035>, acesso em 05/02/2018.

Münzing [2014] Disponível em http://m.munzing.com/uploads/tx_muenzingproducts/td_TAFIGEL_PUR_40_EN.pdf, acesso em 13/02/2018.

Naderi, R., & Attar, M. Electrochemical study of protective behavior of organic coating pigmented with zinc aluminum polyphosphate as a modified zinc phosphate at different pigment volume concentrations. **Progress in Organic Coatings**, v. 66.3, p. 314-320, 2009.

Petri, D. F. Apostila da disciplina QFL5628-Química de Colóides e Superfícies, Aula Molhabilidade. 2014. São Paulo, São Paulo, Brasil: Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Q-Lab Corporation. Specifications. Steel Panels, Q-Panels.

Rossenbeck, B., Ebbinghaus, P., Stratmann, M., & Grundmeier, G. Corrosion protection of Zn-phosphate containing waterborne dispersion coatings on steel: Part 1: Design and analysis of model water based latex films on iron substrates. **Corrosion Science**, v. 48, p. 3703-3715, 2006.

Sakhri, A., Perrin, F., Aragon, E., Lamouric, S., & Benaboura, A. Chlorinated rubber paints for corrosion prevention of mild steel: A comparison between zinc phosphate and polyaniline pigments. *Corrosion Science*, v. 52, p. 901-909, 2010.

Sherwin Williams [2014] Disponível em <http://www.sherwin-williams.com.br/linha/complementos/produto/melatex-eco-fundo-antiferrugem?busca=1>, acesso em 21/01/2018.

Silva, M. [2017] Disponível em <https://pt.linkedin.com/pulse/corros%C3%A3o-brasil-marco-silva>, acesso em 29/01/2018.

- Sinko, J. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 46,p. 267-282, 2001.
- South Coast Air Quality Management District. 2012. Appendix III, Air Quality Management Plan, Base and Future Year Emission.
- Steward, P., Hearn, J., & Wilkinson, M. An overview of polymer latex film formation and properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 86, p. 195-267, 2000.
- Tiu, B. D., Tiu, S. B., Wang, J. R., Advincula, R., Grubjesic, S., Toussaint, A. F., Kofira N., Gichuhi T. Improved corrosion protection due to organic corrosion inhibitors in waterborne paint coatings. **Coatings Tech**, p. 37-45, August of 2016.
- Winnik, M. A. Latex Film Formation. **Colloid & Interface Science**, v. 2, p. 192-199, 1997.
- Shao, Y.,Jia, C., Meng, G.,Zhang, T., Wang.,F. The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel. **Corrosion Science**, v. 51, p. 371-379, 2009.
- Young, T. An essay on the cohesion of fluids. **Phill. Trans. Royal Soc. London**, v.95, p. 65-87, 1805.
- Zubielewicz, M., & Gnot, W. Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 49, p. 358-371, 2004.

LISTA DE ANEXOS

Anexo A - ABNT NBR 11003 - Determinação da aderência	120
Anexo B - ASTM D714-02 – Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints	123
Anexo C - ASTM D610-08 – Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces	128
Súmula Curricular	132

Anexo A - ABNT NBR 11003 – Determinação da aderência

Reprodução do gabarito contido na norma acima mencionada para classificação do grau de aderência das tintas sobre o substrato metálico.

Anexo A (normativo)

Tabelas

Tabela A.1 — Destacamento na interseção

Código	Figura
Y_0 Nenhum destacamento na interseção
Y_1 Destacamento de 1 mm a 2 mm em um ou em ambos os lados na interseção
Y_2 Destacamento acima de 2 mm até 4 mm em um ou em ambos os lados da interseção

Tabela A.1 (continuação)

Código	Figura
<p>Y_3</p> <p>Destacamento acima de 4 mm até 6 mm em um ou em ambos os lados da interseção</p>
<p>Y_4</p> <p>Destacamento acima de 6 mm em um ou em ambos os lados da interseção</p>

Tabela A.2 — Destacamento ao longo das incisões

Código	Figura
X_0 Nenhum destacamento ao longo das incisões
X_1 Destacamento de até 1 mm ao longo das incisões
X_2 Destacamento acima de 1 mm até 2 mm ao longo das incisões

Tabela A.2 (continuação)

Código	Figura
<p>X_3</p> <p>Destacamento acima de 2 mm até 3 mm ao longo das incisões</p>
<p>X_4</p> <p>Destacamento acima de 3 mm ao longo das incisões</p>

Anexo B - ASTM D714-02 – Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints

Reprodução do gabarito contido na norma acima mencionada para avaliação do tamanho e ocorrência de bolhas na superfície.

Few

Medium

FIG. 1 Blister Size No. 2

Medium Dense

Dense

FIG. 1 (continued)

Few

Medium

FIG. 2 Blister Size No. 4

Medium Dense

Dense

FIG. 2 (continued)

Few

Medium

FIG. 3 Blister Size No. 6

Medium Dense

Dense

FIG. 3 (continued)

Few

Medium

FIG. 4 Bllster size No. 8

Medium Dense

Dense

FIG. 4 (continued)

Anexo C - ASTM D610-08 – Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces

Reprodução do gabarito contido na norma acima mencionada para avaliação do grau de corrosão na superfície da amostra.

FIG. 1 Examples of Area Percentages

D610 – 08 (2012)

FIG. 2 Examples of Area Percentages

FIG. 3 Examples of Area Percentages

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Álann de Oliveira Piagentini Bragatto

Local e data de nascimento: São Paulo, 23/02/1988

EDUCAÇÃO

Colégio Neolatino, São Paulo, 2005.

Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 2012.

Bacharelado em Química

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Planejamentos Fatoriais e Análise de Experimentos – curso ministrado pelo Prof. Dr.

Roy Edward Bruns – IQ – UNICAMP, outubro de 2015.

OCUPAÇÃO

Weber Saint-Gobain – desde setembro/2017

Especialista de P&D – Departamento Técnico

- Realização de projetos relacionados a argamassas cimentícias industrializadas (argamassas técnicas, rejuntas e argamassas de revestimento);
- Condução de projetos relacionados a novos produtos, adequações técnicas, troca de matérias primas e extensões de linha.

Archroma – de junho/2016 a setembro/2017

Especialista Global para Tintas – *CAS – Coatings, Adhesives & Sealants*

- Responsável técnico pelo segmento de Tintas e Especialidades: coordenação de projetos focados em aplicação, desenvolvimento de novas aplicações e emulsões na área de revestimentos. Principais projetos: tintas arquitetônicas, tintas anticorrosivas, esmaltes base água, vernizes para madeira, membranas acrílicas impermeabilizantes, tintas hidrorrepelentes e nanoseladores de alta penetração;
- Responsável pelo suporte técnico de novos produtos aos países da região LATAM;
- Coordenação de estudos de benchmark em nível global;
- Responsável pela criação de material técnico promocional de produtos voltados à área de tintas;
- Coordenação de técnico de laboratório e estagiário.

Archroma - de setembro/2013 a junho/2016

Químico de Aplicações no Laboratório de Aplicações Técnicas – *Emulsions Products*

- Responsável técnico pelo segmento de Especialidades: Desenvolvimento de novas aplicações e emulsões na área de revestimentos;
- Desenvolvimento e otimização de formulações de tintas arquitetônicas Base Água;
- Suporte técnico ao cliente, P&D, Controle de Qualidade, Marketing, vendedores técnicos e representantes comerciais;
- Desenvolvimento, atualização e implementação de novas metodologias;
- Emissão de relatórios e confecção de literaturas técnicas;
- Orientação de estagiários.

Clariant - de julho/2011 a setembro/2013

Técnico de Aplicações no Laboratório de Aplicações Técnicas – *BU Emulsions*

- Execução de testes de aplicação de tintas arquitetônicas e produtos de construção civil;
- Ajuste de formulações de tintas arquitetônicas Base Água;
- Elaboração e emissão de relatórios;
- Orientação de estagiários.

Estagiário no Laboratório de Aplicações Técnicas – *BU Emulsions*

- Execução de testes de aplicação de tintas arquitetônicas e produtos de construção civil;
- Manutenção da organização do laboratório e controle/envio de amostras.

University of Southampton - School of Chemistry - de janeiro/2011 a março/2011

Estágio de iniciação científica financiado pelo Programa de Internacionalização da Graduação do IQ-USP

Tema da pesquisa: Desenvolvimento de metodologia de deposição controlada de nanopartículas de Poliestireno sobre substrato de ouro e carbono vítreo.

Laboratório de Materiais Eletroativos - IQ-USP - de abril/2009 a dezembro/2010

Estágio de iniciação científica financiado pela FAPESP

Tema da pesquisa: Síntese e caracterização eletroquímica de mediador híbrido nanoestruturado.

ATIVIDADES PROFISSIONAIS

- Participante da “European Coatings Show Conference 2017”, Nürnberg, Alemanha, abril de 2017.
- Palestrante no 8º Expocongresso REPORT 2016 – Atipat, 19 de outubro de 2016, Buenos Aires, Argentina. Trabalho apresentado: “Dispersiones Acrílicas Modificadas Core Shell”.
- Publicação de artigo: “*Modified acrylic Core-Shell dispersion*”, PPCJ - Polymers Paint Color Journal, *Wood Coatings*, abril de 2016.
- Palestrante no Congresso da ABRAFATI 2015, 14 de outubro de 2015, São Paulo, SP. Trabalho apresentado: “Dispersão *Core Shell* Acrílica Modificada: Uma alternativa à substituição de revestimentos de alto desempenho base solvente”.
- Palestrante do Minicurso “Emulsões e revestimentos: Dos conceitos às aplicações” realizado na Universidade Presbiteriana Mackenzie durante evento de extensão “XXVII Semana de Engenharia e Tecnologia”, agosto de 2015.
- Publicação de trabalho: II Workshop “Os caminhos do Mestrado Profissional Tecnologia em Química e Bioquímica do IQ-USP”, 13/10/2014, São Paulo, SP: *Estudo de monômero funcional em polímeros acrílicos dispersos em água para utilização em sistema de pintura anticorrosiva*.
- Publicação de artigo: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 706 (2013) 48-54, *Correlation between pore size and reactivity of macro/mesoporous iron and copper hexacyanoferrates for H₂O₂ electrocatalysis*. Vinicius R. Gonçalves, Martin H. Gaitán, Alann de Oliveira P. Bragatto, Galo J.A.A. Soler-Illia, Luis M. Baraldo, Susana I. Córdoba de Torresi.

- Publicação de trabalho: 9th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, de 08 a 11/05/2011, Turku, Finlândia: *Template Synthesis of Macroporous Copper Hexacyanoferrate Polypyrrole Transducers. Influence of Pore Size on H₂O₂ Detection*, Vinicius R. Gonçalves, Alann de Oliveira P. Bragatto, Tânia M. Benedetti, Roberto M. Torresi e Susana I. Córdoba de Torresi.
- Publicação de trabalho: 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, de 28 a 31/05/2010, Águas de Lindóia, SP: *Síntese template de plataformas macroporosas e estudo da influência do tamanho do poro no desempenho dos mediadores*, Alann de Oliveira P. Bragatto, Vinicius R. Gonçalves, Tânia M. Benedetti, Roberto M. Torresi e Susana I. Córdoba de Torresi.