CAPÍTULO 3.1

A PINTURA COMO TÉCNICA DE PROTEÇÃO ANTICORROSIVA

Fernando de Loureiro Fragata
Coordenador Internacional do Grupo 1

1 INTRODUÇÃO

Dentre as técnicas de proteção anticorrosiva existentes, a aplicação de revestimentos por pintura é, sem dúvida alguma, uma das mais utilizadas e difundidas, principalmente na proteção do aço. Isto não quer dizer que ela seja a melhor ou a mais eficiente. O que se procura fazer na prática é selecionar a técnica mais adequada de proteção, em função das condições de exposição e de trabalho dos equipamentos e das estruturas em geral. Ainda assim, em algumas situações, há necessidade de se utilizar uma combinação de diferentes técnicas, como por exemplo proteção catódica + pintura e revestimentos metálicos (ex.: aço zincado por imersão a quente) + pintura, com o objetivo de proporcionar melhor proteção anticorrosiva ao substrato e diminuir os custos de manutenção.

Como técnica de proteção anticorrosiva, a pintura possui uma série de características importantes, tais como facilidade de aplicação e de manutenção, relação custo/benefício atraente e ainda pode proporcionar, conforme ilustrado na Figura 1, outras propriedades adicionais, como por exemplo:

- **finalidade estética:** neste caso o objetivo é tornar o ambiente agradável;
- **sinalização de estruturas ou de equipamentos;**
- **identificação de fluidos em tanques ou tubulações;**
- **auxílio na segurança industrial;**
- **impedir a incrustação de microrganismos marinhos nos cascos das embarcações:** a aplicação das chamadas tintas antiincrustantes ou "antifouling" nos cascos das embarcações evita a incrustação de microorganismos marinhos nos mesmos, o que contribui para evitar o consumo excessivo de combustível e aumentar a durabilidade da proteção anticorrosiva;
- **permitir maior ou menor absorção de calor:** através do uso correto das cores das tintas pode-se, por exemplo, reduzir as perdas por evaporação em tanques de combustível. A cor branca é a mais indicada para esta finalidade. Já a cor preta é

recomendada para os casos em que há necessidade de uma maior absorção de calor;

- **impermeabilização:** na construção civil, por exemplo, a pintura pode ser utilizada não só para fins estéticos mas também para auxiliar na impermeabilização do concreto, a fim de evitar a permeação de íons agressivos para o interior do mesmo, reduzindo assim a possibilidade de corrosão das armaduras de aço;
- **diminuição da rugosidade superficial:** a pintura pode ajudar a diminuir a rugosidade superficial, para facilitar o escoamento de fluidos;
- **identificação de falhas em isolamento térmico de equipamentos:** através da utilização de tintas indicadoras de temperatura pode-se detectar a presença de falhas no isolamento térmico de equipamentos, uma vez, que nos locais de falhas do mesmo, a pintura muda de cor.

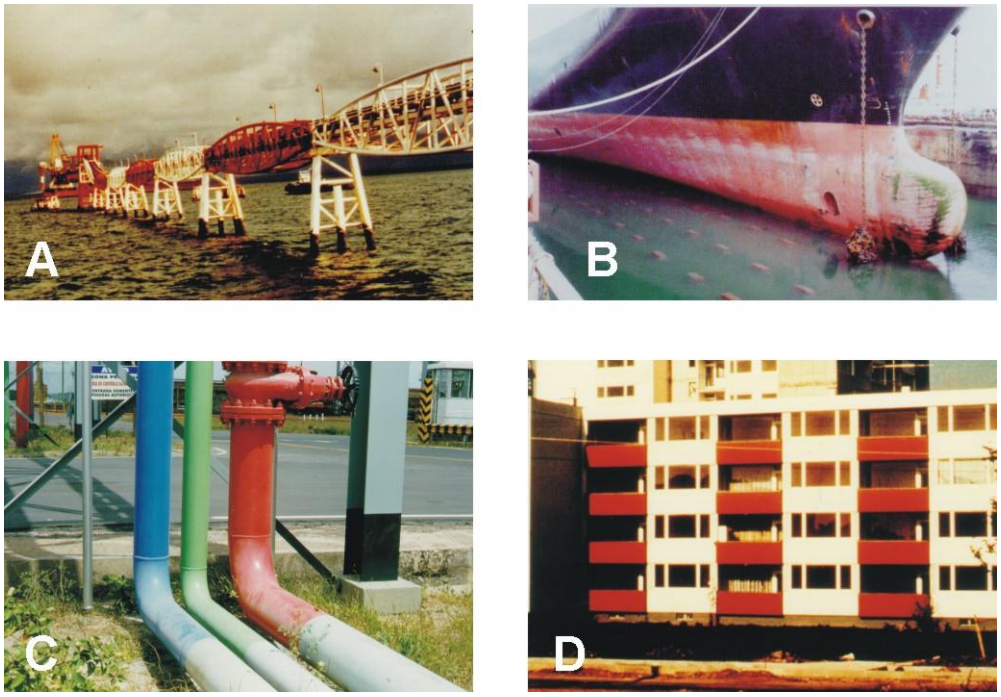


Figura 1. Diferentes campos de aplicação da pintura. A) proteção anticorrosiva e sinalização; B) pintura antiincrustante no casco de navio; C) pintura anticorrosiva e identificação de linhas de fluidos; D) pintura estética e de impermeabilização

Apesar da pintura ser uma técnica bastante antiga, o grande avanço tecnológico neste setor só ocorreu no século XX. Neste período, foram desenvolvidos quase todos os polímeros (resinas) utilizados atualmente na fabricação de tintas[1]. Entre as décadas de 20 e 40, muitas resinas foram desenvolvidas para a fabricação de tintas, como por exemplo as alquídicas, vinílicas, acrílicas, epoxídicas, poliuretânicas e silicones. O avanço tecnológico também ocorreu com outros constituintes básicos das tintas, como por exemplo os pigmentos. Neste sentido, a substituição de pigmentos anticorrosivos tóxicos, como aqueles a base de chumbo e de cromo, tem sido uma preocupação constante da indústria. Como conseqüência, novos pigmentos anticorrosivos atóxicos, como os fosfatos de zinco e os metaboratos de bário, foram desenvolvidos e introduzidos no mercado[2,3].

Ainda com relação ao avanço tecnológico, é importante destacar que as leis de proteção ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores têm, em nível mundial, contribuído para que as indústrias de tintas procurem desenvolver produtos com baixo índice de toxidez. Neste sentido, grandes avanços foram alcançados e hoje já se dispõe, comercialmente, de tintas "ecologicamente corretas". Apesar deste tema estar amplamente abordado no próximo Capítulo, as tintas que, atualmente, se enquadram dentro desta linha de produtos são as seguintes:

- **tintas em pó:** são tintas completamente isentas de solventes e que ganharam popularidade e aceitação devido às suas excepcionais características de aplicação e ao excelente desempenho frente à maioria das condições de exposição e de trabalho. O processo de aplicação eletrostática e a formação da película por meio de fusão térmica são alguns dos fatores importantes que contribuem para a obtenção de películas com excelentes propriedades físico-químicas, principalmente no que diz respeito à proteção anticorrosiva;

- **tintas de alto teor de sólidos:** estas tintas possuem em sua composição baixos teores de solventes orgânicos voláteis, portanto alto teor de sólidos em volume. Podem ser aplicadas pelos métodos tradicionais, em alguns casos sem diluição e em outros utilizando uma diluição bastante pequena para atingir a viscosidade correta de aplicação. Em geral, possuem teor de sólidos por volume superior a 70%. O fato de possuírem baixo teor de solventes também contribui, de forma significativa, na formação de películas com melhores propriedades de proteção anticorrosiva.

  É importante destacar que as tintas de alto teor de sólidos são produzidas a partir de resinas específicas para esta finalidade, as quais devem possuir alto teor de sólidos e baixa viscosidade, para que as tintas possam ser facilmente aplicáveis

pelos métodos convencionais, sem que seja necessária uma grande quantidade de diluente para o ajuste de viscosidade.

- **tintas anticorrosivas de base aquosa ou diluíveis com água:** no campo dos revestimentos anticorrosivos por pintura, estas tintas vêm ganhando uma importância muito grande em nível mundial. Uma das características importantes destas tintas é o fato delas serem a base d'água ou diluíveis com água. Portanto, são produtos com baixo índice de toxidez e que não agridem o meio ambiente. Hoje em dia já se dispõe de esquemas de pintura, com tintas de base aquosa, capazes de conferir ao aço, sob condições de exposição atmosférica, uma proteção anticorrosiva tão eficiente quanto aqueles com tintas convencionais a base de solventes orgânicos[4].

- **tintas líquidas isentas de solventes:** em função do grande avanço tecnológico observado no desenvolvimento de novos tipos de resina, já existem no mercado tintas líquidas isentas de solventes, ou seja, com 100% de sólidos. Em geral, no campo dos revestimentos por pintura, estas tintas são produzidas a partir de resinas epoxídicas.

- **tintas que curam através de radiação:** neste caso a secagem e cura das películas de tinta ocorre por meio de radiação ultravioleta (UV) e, em alguns casos, por feixe de elétrons. Os fotoiniciadores, presentes na tinta, ao receberem a incidência de radiação UV geram radicais livres em quantidade suficiente para iniciar a cura dos oligômeros e monômeros do sistema, fazendo com que, em questão de segundos, todo o filme esteja reticulado[5,6]. As principais vantagens das tintas que curam por radiação, em comparação com as convencionais, são:

  - baixa emissão de solventes;
  - baixo consumo de energia;
  - secagem rápida e elevada velocidade de produção e,
  - películas com melhores propriedades técnicas.

  Uma das limitações destas tintas reside no fato de sua aplicação ser restrita a revestimentos aplicados sobre superfícies planas e, além disso, depende também da geometria do material a ser revestido.

O avanço tecnológico da pintura industrial, de uma foram geral, não foi decorrente somente do desenvolvimento de novos tipos de tinta. No campo da proteção anticorrosiva, novos equipamentos e métodos de preparação de superfície foram desenvolvidos. O surgimento de equipamentos para limpeza de superfícies metálicas por meio de hidrojateamento a hiperalta pressão [> 170MPa (> 25000 psi)]

é um exemplo típico neste sentido. No que diz respeito aos processos de aplicação, a eletrodeposição de tintas (utilizada no setor automotivo) e a pintura eletrostática são também exemplos de desenvolvimentos marcantes nesta área. Soma-se a tudo isto a automação dos processos envolvidos na aplicação da pintura, a qual não só contribuiu para melhorar a qualidade dos revestimentos como também para aumentar a velocidade de produção.

Como descrito anteriormente, a pintura é, sem dúvida alguma, uma das técnicas mais utilizadas de proteção anticorrosiva. A eficiência de um revestimento por pintura, no que diz respeito à proteção anticorrosiva, depende de uma série de fatores, que estão descritos nos itens seguintes, e envolve a participação de profissionais de diferentes áreas de atuação, como por exemplo os projetistas dos equipamentos e das estruturas, os especificadores dos sistemas de proteção, os técnicos responsáveis pela preparação de superfície, os pintores e os inspetores responsáveis pela inspeção e fiscalização dos serviços envolvidos na aplicação dos revestimentos. Neste Capítulo, a pintura será abordada com um enfoque na proteção anticorrosiva de estruturas e de equipamentos, confeccionados em aço ou em aço galvanizado, expostos à atmosfera. Nele apresentam-se ítens de grande relevância em relação às tintas, aos esquemas de pintura e ao desempenho dos mesmos no que diz respeito ao aspecto da proteção anticorrosiva.

2 CONCEITUAÇÃO DE PINTURA E DE ESQUEMAS DE PINTURA

É muito comum definir-se o termo pintura como sendo o processo de revestimento de uma superfície por meio de tintas. Ele pode ser estendido a três ramos da atividade humana, a saber[7]:

- **pintura artística:** é aquela em que a utilização das tintas tem a finalidade de expressar uma arte e consiste, principalmente, na criação de quadros e murais;

- **pintura arquitetônica:** é utilizada na construção civil para fins estéticos e para tornar o ambiente agradável. Ninguém se sentiria feliz trabalhando num ambiente em que as paredes fossem pintadas, por exemplo, nas cores preta ou vermelha. Na construção civil, a pintura, além dos efeitos estéticos/decorativos, também exerce efeitos de proteção ao melhorar a resistência do concreto à permeação de íons agressivos, o que reduz a possibilidade de ocorrência de corrosão nas armaduras de aço e,

- **pintura industrial:** neste caso, uma das propriedades mais importantes da pintura é a proteção anticorrosiva. Obviamente que, além do aspecto de proteção,

a pintura pode proporcionar outras propriedades em paralelo, como aquelas citadas no item anterior (sinalização, estética, impermeabilização, etc).

Face ao exposto, observa-se que a pintura possui um amplo espectro de aplicação. Dentro dos objetivos do presente Capítulo, será abordada a pintura industrial, especialmente no que diz respeito à proteção anticorrosiva de estruturas metálicas e de equipamentos.

Quando se vai proteger uma estrutura ou um equipamento, por meio de revestimentos por pintura, na realidade o que se vai fazer é a aplicação de um **esquema de pintura** sobre a superfície a ser protegida. É comum definir-se esquema de pintura como sendo um procedimento dentro do qual se especificam todos os detalhes técnicos envolvidos em sua aplicação, como por exemplo:

- o tipo de preparação e o grau de limpeza da superfície;
- as tintas de fundo ("primer"), intermediária e de acabamento a serem aplicadas;
- a espessura de cada uma das demãos de tintas;
- os intervalos entre demãos e os métodos de aplicação das tintas;
- os critérios para a execução de retoques na pintura;
- os ensaios de controle de qualidade a serem executados na pintura e,
- as normas e os procedimentos a serem seguidos para cada atividade a ser realizada (ex.: normas de aderência, de medição de espessura, etc).

Para fins de proteção anticorrosiva de estruturas metálicas ou de equipamentos, um esquema de pintura é composto, na maioria dos casos, por três tipos de tinta: tinta de fundo ou primária ("primer"), tinta intermediária e tinta de acabamento. A Figura 2 mostra, de forma ilustrativa, a presença destas tintas num esquema de pintura. É importante ressaltar que nem sempre é necessária a presença da tinta intermediária. Em alguns casos, dependendo da especificação do esquema de pintura, ela pode ser substituída por uma demão adicional da tinta de fundo ou da tinta de acabamento. A seguir, apresentam-se a descrição e as características principais das três tintas mencionadas.

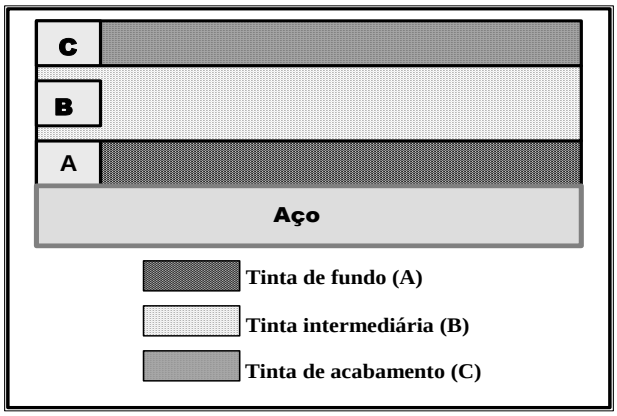


Figura 2. Representação esquemática das tintas que, normalmente, compõem um esquema de pintura

- **Tintas de fundo ou primárias ("primers"):** são aquelas que são aplicadas diretamente ao substrato. Portanto, estão em contato direto com o mesmo e possuem as seguintes características:

  - são as que contêm na composição os pigmentos ditos anticorrosivos, pois estes para exercerem o seu mecanismo de proteção química ou eletroquímica necessitam de estar em contato direto com o substrato;
  - em geral, são foscas ou semifoscas, devido a serem formuladas com uma maior concentração volumétrica de pigmento (CVP), em relação às tintas de acabamento brilhantes. Isto, de certa forma, torna a película mais rugosa, o que contribui para melhorar a aderência da demão de tinta subsequente e,
  - são as tintas responsáveis pela aderência dos esquemas de pintura aos substratos, pois são elas que estão em contato direto com os mesmos.

- **Tintas intermediárias:** são tintas normalmente utilizadas nos esquemas de pintura com a função de aumentar a espessura do revestimento, com um menor número de demãos, com o objetivo de melhorar as características de proteção por barreira do mesmo. Para tal, estas tintas são formuladas com alto teor de sólidos a fim de poderem proporcionar altas espessuras por demão.

  É importante ressaltar que existem tintas que atuam como intermediárias e não necessariamente são de alta espessura, como é o caso das chamadas tintas seladoras. Elas são utilizadas para selar uma película de tinta porosa, antes da aplicação da tinta de acabamento. É o caso, por exemplo, dos esquemas de pintura com tintas de fundo ricas em zinco a base de silicatos. Antes da aplicação

da tinta de acabamento, é aconselhável aplicar uma demão de tinta intermediária ("tie coat") epóxi sobre a tinta de fundo rica em zinco para selar a superfície, com o objetivo de evitar a formação de bolhas e o descascamento do revestimento.

- **Tintas de acabamento:** são as tintas que têm a função de conferir a resistência química ao revestimento, pois são elas que estão em contato direto com o meio corrosivo. Além disso, são as tintas que conferem a cor final aos revestimentos por pintura.

3 CONSTITUINTES BÁSICOS DAS TINTAS E VERNIZES

Os materiais básicos de uma pintura ou de um esquema de pintura são as tintas. Logo, é de suma importância para qualquer profissional que atue no campo da proteção anticorrosiva conhecer os constituintes básicos das tintas e a função de cada um deles dentro da composição das mesmas. Antes de abordar os constituintes básicos das tintas, é importante definir o que é uma tinta. Existem muitas definições de tinta e todas elas convergem para um mesmo objetivo. Assim, pode-se definir uma tinta como sendo uma composição química líquida (podendo apresentar-se com diferentes viscosidades) ou sólida (ex.: tintas em pó) que após a secagem e cura forma filmes com propriedades estéticas, decorativas, anticorrosivas, impermeabilizantes, etc.

Os constituintes básicos das tintas e dos vernizes, conforme ilustrado na Figura 3, são os seguintes:

- **tintas líquidas convencionais:** veículo fixo ou veículo não volátil (constituinte que contém a(s) resina(s), plastificantes, etc.), pigmento(s), solvente(s) e aditivo(s).

- **tintas em pó e as isentas de solventes:** neste caso elas não contêm solvente(s). Portanto, possuem o veículo fixo, pigmento(s) e aditivo(s).

- **vernizes:** estas composições não possuem a presença de pigmentos. Logo, são formadas pelo veículo fixo, solventes(s) e aditivo(s).

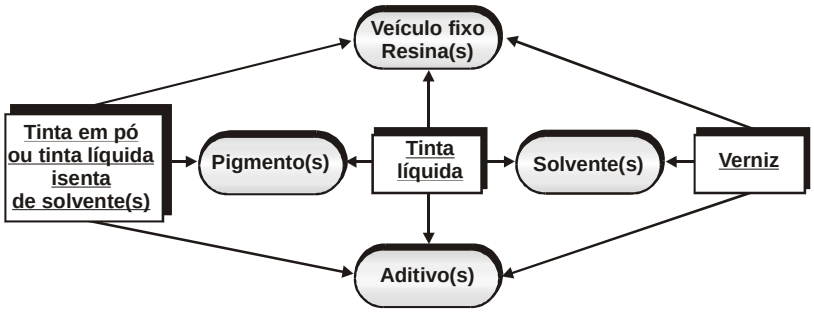


Figura 3. Constituintes básicos das tintas e vernizes

A seleção adequada das matérias primas, bem como a qualidade das mesmas, e o balanço estequiométrico de cada um dos constituintes, dentro da composição das tintas, são fatores importantíssimos para se obter produtos com a qualidade e as propriedades desejadas. Cada um dos constituintes das tintas possui funções bem definidas e específicas dentro da composição das mesmas. A seguir, será feita uma breve descrição das principais funções e propriedades de cada constituinte.

3.1 **Veículo Fixo ou Veículo Não Volátil:** é o constituinte ligante ou aglomerante das partículas de pigmento e o responsável pela continuidade e formação da película de tinta. É nele que está presente a(s) resina(s) da tinta. Logo, a maioria das propriedades físico-químicas das tintas é função do(s) tipo(s) de resina presente(s) em suas respectivas composições. As resinas utilizadas na fabricação de tintas são, em sua maioria, de natureza orgânica. Um outro aspecto a ser destacado é que, normalmente, o nome da tinta está associado ao da resina, como nos exemplos mostrados a seguir.

Nome da Tinta	Resina da Tinta
Tinta alquídica	Alquídica
Tinta acrílica	Acrílica
Tinta epóxi	Epóxi

3.2 **Pigmentos:** são partículas sólidas finamente divididas, insolúveis no veículo fixo, e são utilizados para se obter uma série de propriedades, como por exemplo anticorrosivas, estéticas/decorativas, impermeabilizantes, etc. De uma forma simples, os pigmentos podem ser classificados em três importantes grupos, a saber:

- **anticorrosivos:** são aqueles que conferem proteção anticorrosiva ao aço por mecanismos químicos ou eletroquímicos, como por exemplo o zinco

metálico em pó (Zn), o zarcão (Pb_3O_4), os cromatos e os fosfatos de zinco e os metaboratos de bário;

- **opacificantes-coloridos:** como o próprio nome indica, são os pigmentos que conferem cor e opacidade às tintas. Não se deve confundir pigmentos opacificantes com anilinas ou corantes. Estes últimos, apesar de fisicamente sólidos em seu estado normal, são solúveis no veículo da tinta. Eles conferem cor mas não conferem opacidade.

  Uma tinta que contenha baixo teor de pigmento opacificante em sua composição, certamente não terá bom poder de cobertura. Neste caso, além do pintor ter dificuldades na aplicação para cobrir a superfície que está sendo pintada, haverá um consumo maior de tinta para se obter a opacidade desejada. É óbvio que esta não é a única causa do fraco poder de cobertura de uma tinta. A diluição excessiva da mesma e uma espessura insuficiente da película também poderão ocasionar baixa opacidade à película e,

- **cargas:** não conferem cor e nem opacidade às tintas bem como não interferem na cor final da película. Podem ser utilizadas por várias razões, como por exemplo para reduzir o custo final do produto, para melhorar certas propriedades da película, como resistência à abrasão, pela incorporação de cargas de alta dureza [ex.: quartzo (SiO_2) e óxido de alumínio (α-Al_2O_3)], para fosquear uma tinta e para aumentar o teor de sólidos, no caso de tintas de alta espessura. Portanto, são pigmentos que podem ser utilizados por razões técnicas ou econômicas.

3.3 **Solventes:** são substâncias puras utilizadas tanto para auxiliar na fabricação das tintas, na solubilização de resinas e no controle de viscosidade, como na aplicação das mesmas. Apesar de serem substâncias voláteis, o balanço correto dos solventes dentro da composição de uma tinta é um fator extremamente importante para se obter películas de boa qualidade e com as propriedades físico-químicas desejadas.

Muitos problemas que ocorrem na película, durante a aplicação da tinta, são decorrentes de um balanço inadequado de solventes na composição da mesma. Por exemplo, uma tinta que contenha um teor excessivo de solventes de evaporação muito rápida pode ocasionar a formação de "overspray" na película, se aplicada por meio de pistola convencional, e um nivelamento deficiente. Ao contrário, se for utilizada uma quantidade excessiva de solventes de evaporação muito lenta, poderá ocorrer um retardamento na secagem da tinta e a retenção de

solventes no revestimento. Dentre os solventes mais utilizados na indústria de tintas pode-se citar:

- **hidrocarbonetos alifáticos:** aguarrás mineral;
- **hidrocarbonetos aromáticos:** tolueno, xileno e naftas aromáticas;
- **ésteres:** acetato de etila, acetato de butila e acetato de isopropila;
- **cetonas:** metil-etil-cetona (MEC), metil-isobutil-cetona (MIBC), acetona e ciclo-hexanona;
- **glicois:** etilenoglicol, acetato de etilenoglicol monoetil éter e dietilenoglicol.

Os **diluentes** são produtos elaborados com diferentes tipos de solvente e utilizados, normalmente pelos pintores, para ajustar a viscosidade de aplicação da tinta, em função do equipamento de aplicação. Normalmente, o diluente é fornecido juntamente com a tinta. É de suma importância que na diluição de uma tinta se utilize o diluente indicado pelo fabricante da mesma, bem como os percentuais de diluição em função do equipamento de aplicação. A diluição excessiva pode ocasionar redução de espessura e opacidade, escorrimento, etc. Ao contrário, uma diluição insuficiente, pode ocasionar um nivelamento deficiente à película.

3.4 **Aditivos:** são substâncias empregadas em pequenas concentrações nas formulações das tintas com o objetivo de conferir às mesmas, ou às películas, determinadas propriedades específicas. O número de aditivos dentro de uma indústria de tintas é muito grande. Existem aditivos necessários às etapas de fabricação, de estocagem e de aplicação das tintas, bem como para melhorar a resistência da película às condições reais de serviço. Dentre os aditivos mais comuns, empregados na fabricação de tintas, pode-se citar:

- **secantes:** têm a finalidade de melhorar a secatividade das películas, ou seja, reduzir o tempo de secagem. São empregados, basicamente, nas tintas alquídicas e óleo-resinosas em geral, em que o mecanismo de formação da película ocorre através da reação química com oxigênio (O_2) do ar. Os secantes mais empregados são os naftenatos ou octoatos de cobalto, chumbo, manganês, cálcio e zinco;

- **anti-sedimentantes:** reduzem a tendência de sedimentação dos pigmentos, impedindo que se forme um sedimento duro e compacto no fundo do recipiente durante o período de estocagem da tinta;

- **umectantes:** melhoram as características de dispersão e moagem dos pigmentos;

- **antinata ou antipele:** são aditivos que evitam, durante a estocagem, a formação de pele na superfície das tintas óleo-resinosas (ex.: alquídicas) que formam a película através de reação química com oxigênio (O_2) do ar;

- **nivelantes:** conferem às tintas melhores propriedades de aplicação, fazendo com que as películas possuam melhor nivelamento;

- **antiespumantes:** evitam a formação de espuma, tanto na fase de fabricação como na de aplicação das tintas;

- **agentes tixotrópicos:** são utilizados nas composições das tintas com o objetivo de lhes conferir uma consistência adequada, de tal modo que possam ser aplicadas em superfícies verticais, sem que ocorra escorrimento, na espessura desejada;

- **antifungos:** são empregados, em geral, nas tintas de base aquosa, para prevenir a deterioração das mesmas por fungos e/ou bactérias e,

- **absorvedores de ultravioleta:** melhoram a resistência da película à radiação solar, em especial aos raios ultravioleta. Com isso, tem-se películas com melhores propriedades de retenção de cor e de brilho quando expostas ao intemperismo natural.

4 PARÂMETROS DE FORMULAÇÃO DE TINTAS IMPORTANTES NO ÂMBITO DA PINTURA ANTICORROSIVA

Não é objeto deste Capítulo discutir ou abordar os aspectos técnicos envolvidos na formulação e na fabricação de tintas anticorrosivas. Entretanto, o conhecimento de alguns parâmetros de formulação, como os que serão apresentados a seguir, pode ser bastante útil para o entendimento de certas características físicas dos revestimentos por pintura, bem como para a avaliação técnica e econômica das tintas.

4.1 Teor de Sólidos por Massa

Corresponde percentualmente, em massa, ao teor de substâncias não voláteis que permanecem na tinta, após a evaporação dos solventes (vide fórmula a seguir) sendo, portanto, bastante útil para fins de controle de qualidade, tanto para o fabricante da tinta como para o usuário. Além disso, ele é utilizado no cálculo do teor de sólidos por volume, que é um outro parâmetro muito importante das tintas.

$$S_m = \frac{M_p + M_{vf} + M_a}{M_p + M_{vf} + M_a + M_s} \text{ x } 100 \therefore \text{ onde,}$$

S_m = teor de sólidos por massa (%)
M_p = massa de pigmento
M_{vf} = massa de veículo fixo
M_a = massa de aditivos não voláteis
M_s = massa de solventes e de outros constituintes voláteis.

4.2 Teor de Sólidos por Volume ou Não Voláteis por Volume (NVV)

Corresponde percentualmente, em volume, ao teor de substâncias não voláteis que permanecem na tinta após a evaporação dos solventes, conforme mostrado na fórmula abaixo.

$$S_v = \frac{V_p + V_{vf} + V_a}{V_p + V_{vf} + V_a + V_s} \text{ x } 100 \therefore \text{ onde,}$$

S_v = teor de sólidos por volume (%)
V_p = volume de pigmento
V_{vf} = volume de veículo fixo
V_a = volume de aditivos não voláteis
V_s = volume de solventes e de outros constituintes voláteis.

O teor de sólidos por volume é muito importante pois, a partir dele, pode-se calcular o rendimento teórico da tinta, o qual, por sua vez, é um dado importante na avaliação econômica de tintas. Além disso, ele pode ser utilizado para se calcular a espessura de película de tinta líquida que deve ser aplicada para se obter uma determinada espessura seca. A seguir apresentam-se alguns exemplos típicos da importância do teor de sólidos por volume.

4.2.1 Rendimento teórico (R_t)

O rendimento teórico (R_t) não leva em consideração o efeito da rugosidade do substrato no aumento de sua área superficial e nem as perdas decorrentes da aplicação da tinta. Ele é função apenas do teor de sólidos por volume (%) e da espessura da película seca (μm), conforme mostrado na fórmula a seguir.

$$R_t = \frac{S_v \text{ x } 10}{EPS} \quad \text{onde,}$$

R_t = rendimento teórico (m^2/ℓ) (*)
S_v = teor de sólidos por volume (%)
EPS = espessura da película seca (μm)

(*) Para obter o resultado em m^2/galão, multiplicar o valor por 3,6.

Portanto, uma tinta com 40% de sólidos por volume e aplicada com espessura seca de 35 μm possui o seguinte rendimento teórico:

$$R_t = \frac{40 \text{ x } 10}{35} = 11{,}4\, m^2/\ell$$

4.2.2 Cálculo de espessura de película de tinta líquida para se obter uma determinada espessura de película seca

O teor de sólidos por volume também pode ser utilizado para se calcular a espessura de película de tinta líquida que deve ser aplicada para que, após a secagem e cura, se obtenha a espessura seca desejada. A fórmula é a seguinte:

$$EPL = 100 . \frac{EPS}{S_v} \quad \text{onde,}$$

EPL = espessura de película de tinta líquida a ser aplicada (μm)
EPS = espessura de película seca desejada (μm)
S_v = teor de sólidos por volume (%).

Assim, para se obter uma espessura de película seca de 30 μm, a partir de uma tinta com 40% de sólidos por volume, a espessura de película de tinta líquida a ser aplicada é:

$$EPL = 100 . \frac{30}{40} = 75 \mu m$$

É importante destacar que, na prática, muitos fatores podem ocasionar distorções nos valores finais de espessura. Por exemplo, em tintas de secagem muito rápida, é difícil medir a espessura de película de tinta líquida. De uma forma geral, o

cálculo e o conhecimento da EPL a ser aplicada é importante para que o pintor trabalhe dentro de uma faixa de espessura mais próxima daquela que proporcionará a EPS desejada.

Um outro aspecto importante a destacar é que, se a tinta sofrer alguma diluição, a quantidade de diluente adicionada à mesma tem que ser considerada no cálculo da EPL a ser aplicada. Neste caso a fórmula de cálculo é a seguinte:

$$EPL = \frac{S_v\ (1 + D/100)}{EPS} \text{ x } 100 \quad \text{onde,}$$

D = % de diluente adicionado à tinta.

No caso da tinta anterior, se ela sofresse uma diluição de 20%, a nova EPL seria:

$$EPL = \frac{30\,(1 + 20/100)}{40} \text{ x } 100 = 90\,\mu\text{ m}$$

4.2.3 Avaliação econômica de tintas com base no rendimento teórico

A aquisição de tintas normalizadas, com base apenas no custo unitário das mesmas, não é uma forma adequada de se conduzir este processo e pode ocasionar prejuízos substanciais de natureza econômica. Uma tinta que possui o custo unitário mais baixo pode, dependendo do seu rendimento teórico, ser a de maior custo por metro quadrado aplicado. Portanto, numa concorrência, para a aquisição de tintas normalizadas, deve-se considerar o rendimento teórico (m^2/ℓ), que é função do volume de sólidos e da espessura seca, e o custo da tinta (ex.: US$/$\ell$). Dividindo-se o custo (ex.: US$/$\ell$) pelo rendimento teórico (m^2/ℓ) obtém-se o custo da tinta por metro quadrado (US$/$m^2$).

No exemplo a seguir, mostra-se uma análise econômica para a aquisição de uma tinta normalizada, para ser aplicada com 25 μm de espessura. Os fabricantes A, B, C e D apresentaram suas propostas contendo apenas o teor de sólidos por volume e o custo unitário das mesmas (US$/$\ell$). A partir destas informações, calculou-se o rendimento teórico (m^2/ℓ) e o custo da tinta por metro quadrado (US$/$m^2$). Na Tabela 1 mostra-se o resumo dos cálculos efetuados. Nela pode-se observar que a tinta do fabricante A, que era a de menor custo unitário, não foi a que possuía o custo/m^2 menor. A tinta do fabricante C, apesar de possuir custo unitário superior à dos

fabricantes A e B foi, dentre todas, a de menor custo por metro quadrado. Portanto, as tintas de menor custo foram: C < A < B < D.

Tabela 1. Avaliação econômica de tintas com base no rendimento teórico e no custo unitário

Fabricante	Custo Unitário (US$/ℓ)	Sólidos por volume (%)	Rendimento teórico (m^2/ℓ) (25μm)	Custo/m^2 (US$)
A	8,3	30	12,0	0,69
B	9,1	32	12,8	0,71
C	10,0	40	16,0	0,63
D	12,0	34	13,6	0,88

É importante ressaltar que a avaliação apresentada na Tabela 1 só é válida se as tintas exigirem a mesma diluição e, além disso, se o custo dos diluentes, dos diferentes fabricantes, for o mesmo. Caso contrário, o custo do diluente, em função da porcentagem de diluição e do equipamento de aplicação, terá que ser adicionado ao custo final de cada tinta. O rendimento teórico, por sua vez, terá que ser recalculado em função da redução do teor de sólidos por volume. A partir desta recomposição de dados é que se calcula o novo custo/m^2 de cada tinta. Uma vez feita a avaliação, o usuário deverá observar se a diluição recomendada pelo fabricante é adequada para aplicação da tinta pelo método considerado. Caso se constate a necessidade de uma maior diluição, para facilitar a aplicação, o fabricante deverá repor o diluente adicional sem custos para o usuário, caso não haja qualquer tipo de acordo prévio neste sentido.

4.3 Concentração Volumétrica de Pigmentos (CVP ou "PVC")

A concentração volumétrica de pigmentos (CVP), cuja abreviatura também é conhecida como PVC ("pigment volume concentration"), é um dos parâmetros mais importantes na formulação das tintas, uma vez que ele influencia um grande número de propriedades físico-químicas da película. A CVP, normalmente expressa em porcentagem, corresponde à fração volumétrica de pigmento dentro do volume total da película seca da tinta, conforme mostra a fórmula a seguir.

$$CVP = \frac{V_p}{V_p + V_{vf}} \times 100 \quad \text{onde,}$$

CVP = concentração volumétrica de pigmento (%)
V_p = volume de pigmento

V_{vf} = volume de veículo fixo

Pela fórmula mostrada acima, observa-se que na realidade o denominador da fração (V_p + V_{vf}) corresponde ao volume da película. Portanto, o aumento no volume de veículo fixo diminuirá o volume de pigmento (V_p) e, como conseqüência tem-se uma menor CVP. Já um aumento no V_p acarretará uma redução no V_{vf} e um aumento na CVP. Estas variações na CVP, em função de V_p e V_{vf}, proporcionam películas com diferentes propriedades físico-químicas. Por exemplo, o brilho, a permeabilidade ao vapor d'água, a flexibilidade, a dureza e a coesão da película são propriedades substancialmente influenciadas pela CVP, como ilustrado na Tabela 2.

Tabela 2. Variação de algumas propriedades das películas de tintas em função da CVP

Variação de CVP (*)	**Propriedades da película**					
	Brilho	Permeabilidade a vapor d´água	Flexibilidade	Coesão da película	Dureza	Porosidade/ rugosidade
CVP ↑	↓	↑	↓	↓	↓	↑
CVP ↓	↑	↓	↑	↑	↑	↓

(*) ↑ (aumenta); ↓ (diminui).

A concentração volumétrica de pigmento crítica (CVPC ou "CPVC") corresponde a um valor da CVP em que, teoricamente, o volume de pigmento é igual ao volume de veículo fixo e acima do qual as propriedades físico-químicas da película sofrem alterações severas. A fórmula da CVPC é a seguinte:

$$CVPC = \frac{V_p}{V_p + V_{vfa}} \times 100 \qquad \text{onde,}$$

CVPC = concentração volumétrica de pigmento crítica (%)
V_p = volume de pigmento
V_{vfa} = volume de veículo fixo absorvido pelo pigmento (calculado a partir da absorção de óleo do(s) pigmento(s).

A relação CVP/CVPC (ou "PVC/CPVC") é um parâmetro muito importante para os formuladores de tintas e, em certos casos até para os usuários pois em função dela pode-se explicar o comportamento de certas películas de tintas. Uma relação

maior que 1,0 significa, teoricamente, que o volume de pigmento é maior que o de veículo fixo. Se menor que 1,0, o volume de veículo fixo é maior que o de pigmento. Se igual a 1,0, significa que todas as partículas de pigmento estão igualmente umectadas pelo mesmo volume de veículo fixo. A Figura 4 mostra, de forma ilustrativa, as três condições referentes à relação CVP/CVPC (ou "PVC/CPVC"). Observando-se a figura, é possível explicar, por exemplo, a baixa coesão das películas de tintas ricas em zinco. Elas por necessitarem de altas concentrações de zinco em pó na película seca, para se obter bom contato elétrico entre as partículas do metal e o substrato de aço, são formuladas com uma relação CVP/CVPC bastante alta, algumas vezes maior que 1,0, portanto $V_{vf} < V_p$. O menor volume de veículo fixo leva à formação de uma película com menor coesão, uma vez que as partículas do pigmento estão menos encapsuladas pela resina.

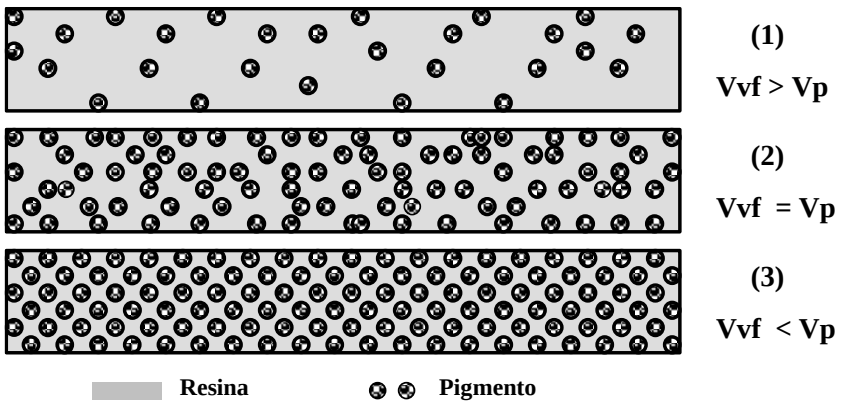


Figura 4. Representações esquemáticas de películas de tinta com diferentes concentrações volumétricas de pigmentos (CVP(1) < CVP(2) < CVP(3)
(1) CVP/CVPC < 1,0; (2) CVP/CVPC = 1,0; (3) CVP/CVPC > 1,0

5 PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS DOS REVESTIMENTOS POR PINTURA

Neste item serão apresentadas, de forma resumida, algumas propriedades físico-químicas importantes para a durabilidade dos revestimentos por pintura, principalmente no que diz respeito ao aspecto da proteção anticorrosiva.

5.1 Aderência

Esta é uma das propriedades mais importantes para que um revestimento por pintura apresente o desempenho esperado. Vale contudo ressaltar que a aderência não é um ensaio de desempenho e sim uma propriedade desejável para os revestimentos por pintura. O fato de um revestimento por pintura apresentar um valor inicial de aderência alto não quer dizer que ele vai conferir uma boa proteção anticorrosiva ao substrato. Existem outros fatores que interferem diretamente na durabilidade dos revestimentos. Contudo, se a aderência inicial for baixa ou insatisfatória, uma série de problemas poderão ocorrer[1]. Por exemplo, sob condições de imersão ou de exposição a alta umidade poderá ocorrer empolamento (aparecimento de bolhas) no revestimento. Se este for exposto ao intemperismo natural, à ação da radiação solar e sujeito aos processos naturais de dilatação e contração, o descascamento do mesmo poderá ocorrer.

Um dos fatores mais importantes para se obter uma boa aderência dos revestimentos por pintura aos substratos, sem dúvida alguma, é a preparação da superfície. Trata-se de uma etapa que visa remover os contaminantes da superfície (ex.: óleos, graxas, sais, produtos de corrosão e pintura envelhecida), que são extremamente prejudiciais ao desempenho dos revestimentos, principalmente em relação à proteção anticorrosiva, e criar condições adequadas para a aderência dos mesmos aos substratos. Vale ainda ressaltar que as propriedades físico-químicas das tintas também podem influenciar na aderência destas aos substratos. Por exemplo, é sabido que as resinas com maior número de grupamentos polares tendem a melhorar a aderência das tintas aos substratos metálicos[1]. Existem, basicamente, três mecanismos pelos quais os revestimentos por pintura podem aderir aos substratos metálicos, a saber:

- **aderência química:** ocorre quando a tinta reage quimicamente com substrato metálico. Um exemplo típico é a aderência que ocorre quando se aplica o "wash-primer" (tinta condicionadora de aderência que contém em sua composição, dentre outros constituintes, ácido fosfórico, cromato de zinco e polivinilbutiral) sobre superfícies de aço galvanizado. A reação química do ácido fosfórico com o revestimento de zinco, de forma conjunta com o cromato de zinco e com a resina de polivinilbutiral, conduz à conversão superficial do metal fazendo com que uma fina camada de tinta fique aderida quimicamente ao substrato. O mecanismo básico da reação de conversão do revestimento de zinco, pela aplicação do "wash-primer", é bastante complexo e por esta razão não será aqui discutido, inclusive por estar fora do escopo deste Capítulo;

- **aderência polar:** neste caso, a aderência ocorre devido à atração entre grupos polares das moléculas da resina com grupos polares, de carga oposta, do substrato. Por isso, a tendência é que quanto maior for o número de grupos

polares na resina melhor será a aderência polar dos revestimentos aos substratos metálicos. Por exemplo, as resinas epoxídicas possuem excelente aderência aos substratos de aço carbono. Um dos fatores que contribui para isso é a presença de grupos hidroxila (~ OH) na estrutura da resina epóxi.

É importante destacar que somente a aderência polar pode não ser suficiente, em muitos casos, para garantir uma boa durabilidade aos revestimentos por pintura, pois as forças de **Van der Waals** e **London** envolvidas são fracas e com isso as ligações podem ser destruídas com maior ou menor grau de dificuldade, em função das condições de exposição dos revestimentos[8] e,

- **aderência mecânica:** este tipo de aderência está baseado na rugosidade superficial do substrato (Figura 5). Neste sentido, a limpeza das superfícies metálicas por meio de jateamento abrasivo é uma das formas mais eficientes para se obter boa aderência mecânica dos revestimentos aos substratos, principalmente metálicos. Além de propiciar excelentes condições para a aderência mecânica, a limpeza por meio de jateamento abrasivo contribui para aumentar a área superficial do substrato, o que aumenta o número de locais para o estabelecimento de ligações polares[1,8]. Portanto, a associação destes dois tipos de aderência é extremamente benéfica à durabilidade dos revestimentos por pintura.

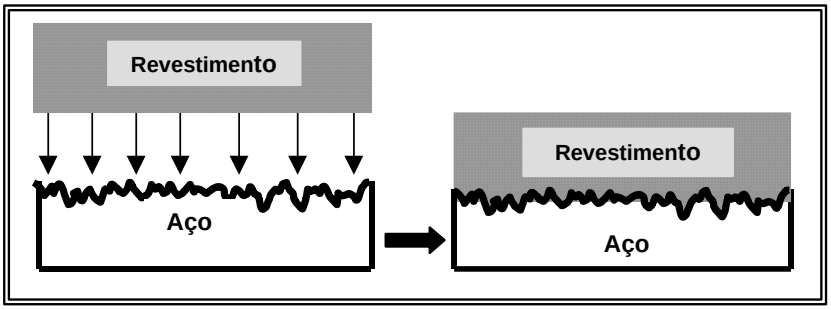


Figura 5. Representação esquemática da aderência mecânica de um revestimento ao substrato de aço

Ao se executar um ensaio de aderência num revestimento por pintura ou quando este falha, em relação à esta propriedade, de forma prematura nas condições reais de serviço, o descascamento ou desprendimento pode ocorrer devido a falhas de natureza adesiva ou coesiva (Figura 6). A falha de aderência de natureza adesiva é aquela que ocorre quando o revestimento se desprende diretamente do substrato ou entre as demãos de tintas do esquema de pintura, conforme ilustrado nas condições A e B da Figura 6. No caso da condição A, os fatores mais comuns que podem conduzir

a este tipo de falha são: a presença de contaminantes na superfície (óleos, graxas, umidade, sais, etc) ou algum problema técnico com a tinta que está em contato direto com o substrato. Com relação à falha de aderência entre demãos (condição B), as causas mais comuns que conduzem a este tipo de problema são as seguintes:

- presença de contaminantes (óleos, graxas, sais, umidade, partículas sólidas em geral, etc);
- intervalos entre demãos não respeitados (mínimo e máximo) e,
- tintas incompatíveis.

Quanto à falha de aderência de natureza coesiva (condição C da Figura 6), é importante destacar, primeiramente, alguns aspectos importantes a respeito deste tema. Ao se executar um ensaio de aderência, através de algum método que envolva a aplicação de um esforço de tração no revestimento (ex.: ISO 4624), o rompimento pode ocorrer diretamente do substrato, entre as demãos de tintas ou internamente numa das camadas de tinta, tal como mostrado na Figura 6(C). Se após o ensaio for observada falha coesiva de alguma camada de tinta, dependendo do valor obtido, isto não é um indicativo de que o sistema possui fraca aderência e sim que as forças adesivas são maiores que as coesivas. Portanto, nestes casos não há motivo para preocupação. O mesmo raciocínio já não pode ser aplicado às condições A e B que são formas de destacamento mais críticas, a médio e longo prazos, para a durabilidade dos revestimentos por pintura.

A falha de aderência de natureza coesiva preocupante é aquela em que o descascamento da pintura ocorre de forma espontânea nas condições reais de serviço ou quando se obtêm, inicialmente, valores muito baixos. Estas condições podem ser prejudiciais ao desempenho dos esquemas de pintura, principalmente no que diz respeito ao aspecto da proteção anticorrosiva. Este tipo de problema é observado algumas vezes nas tintas de fundo ricas em zinco, com resinas a base de silicatos, quando elas recebem a tinta intermediária ou seladora sem estarem adequadamente curadas ou quando são aplicadas com espessura excessiva. Nestes casos, as propriedades físico-químicas do revestimento por pintura são substancialmente afetadas.

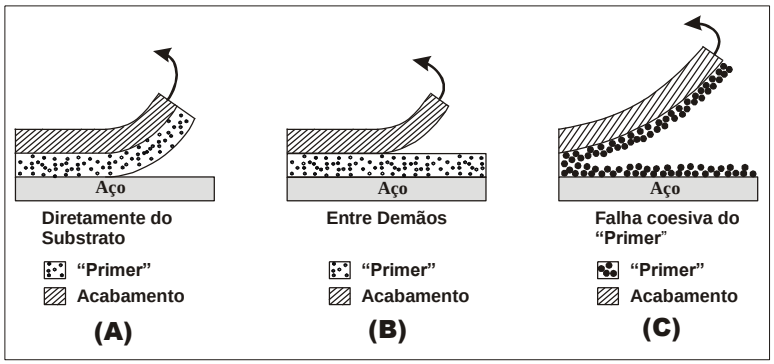


Figura 6. Representação esquemática dos tipos de falha de aderência nos esquemas de pintura

5.2 Flexibilidade

Trata-se de uma propriedade física muito importante no desempenho dos revestimentos por pintura. Como se sabe, os revestimentos, de uma forma geral, estão sujeitos a esforços de dilatação e contração, devido às variações térmicas do meio (ex.: exposição ao intemperismo natural) ou às condições de trabalho das estruturas ou dos equipamentos. Se eles não possuírem uma flexibilidade adequada, tanto inicialmente como nas condições reais de serviço, o aparecimento de fissuras na película poderá ocorrer, o que, sob o aspecto de proteção anticorrosiva, seria bastante prejudicial.

5.3 Resistência à Abrasão e ao Impacto

São duas propriedades distintas que, dependendo das condições de trabalho e de exposição das estruturas ou dos equipamentos, são bastante importantes para o desempenho dos revestimentos por pintura. Por exemplo, se estes vão estar sujeitos a choques mecânicos, é importante que as tintas a serem utilizadas possuam boa resistência ao impacto pois, caso contrário, os danos nos revestimentos poderão afetar a proteção anticorrosiva. No caso de estarem sujeitos a desgaste por abrasão, é recomendável que as tintas possuam resistência adequada a estas condições para que o revestimento não venha a perder as suas propriedades de proteção.

5.4 Resistência à Água

Trata-se de uma propriedade importante na durabilidade dos revestimentos por pintura, uma vez que, de uma forma ou de outra, estes vão estar em contato com água, seja sob condições de imersão ou de exposição à umidade atmosférica. A permeação da água, através do revestimento, origina uma série de reações na interface deste com o metal, fato que conduz à degradação acelerada do sistema de proteção anticorrosiva com o aparecimento de falhas como empolamento, corrosão e perda de aderência (descascamento ou delaminação). Face ao exposto, é importante que, além da resistência à água, os revestimentos possuam baixa absorção de água e alta impermeabilidade ao vapor d'água[1].

5.5 Resistência às Condições de Exposição Atmosférica

Como se sabe, quando os revestimentos são expostos à atmosfera eles ficam sujeitos à ação de diversos agentes que contribuem para a sua degradação, como por exemplo radiação solar, umidade, sais, vento, chuva e gases provenientes das indústrias. Obviamente, a agressividade atmosférica vai depender da concentração e do nível de incidência dos fatores mencionados. Além disso, as variações térmicas fazem com que os revestimentos sofram esforços de dilatação e contração, os quais podem causar o aparecimento de fissuras nos mesmos. Portanto, é de suma importância que os esquemas de pintura sejam especificados corretamente e que as tintas possuam resistência adequada às condições de exposição.

6 PRINCIPAIS RESINAS, MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA PELÍCULA E PROPRIEDADES TÉCNICAS DAS TINTAS

Como descrito no item 3, a resina é o constituinte responsável pela formação da película de tinta. Logo, a maioria das propriedades físico-químicas da mesma (ex.: resistência a agentes químicos, à radiação solar, à abrasão e ao impacto, dureza e flexibilidade) depende da natureza química da resina presente em sua composição. Neste sentido, algumas são mais resistentes e adequadas que outras para determinadas condições de trabalho e de exposição. Neste item, apresenta-se uma descrição básica das principais resinas, bem como as propriedades das tintas fabricadas com cada uma delas. A descrição das resinas e as propriedades técnicas das tintas são apresentadas de forma agrupada, em função do mecanismo de secagem e formação da película.

Entende-se por mecanismo de secagem e de formação de película o processo pelo qual uma película ou filme de tinta, após a sua aplicação, se converte num filme sólido com as propriedades desejadas. O fato de uma película de tinta estar superficialmente seca nem sempre é indicativo de que ela esteja adequadamente

curada e devidamente consolidada para resistir às condições de serviço. Em muitas tintas, além do processo de evaporação de solventes, a cura da película ocorre através de diferentes mecanismos.

Conhecer o mecanismo de secagem e formação de película de uma tinta é muito importante para especificar corretamente os esquemas de pintura, principalmente aqueles destinados aos serviços de manutenção. Além disso, contribui para evitar, durante a aplicação das tintas, a ocorrência de alguns problemas típicos na película. A seguir são apresentadas as principais resinas utilizadas na fabricação de tintas, em função do mecanismo de formação de película, bem como as propriedades gerais das tintas correspondentes.

6.1 Resinas/Tintas que Formam a Película por Evaporação de Solventes

Este mecanismo de formação de película é um dos mais simples e fáceis de entender uma vez que a secagem e cura da película depende apenas da evaporação de solventes, conforme ilustrado na Figura 7.

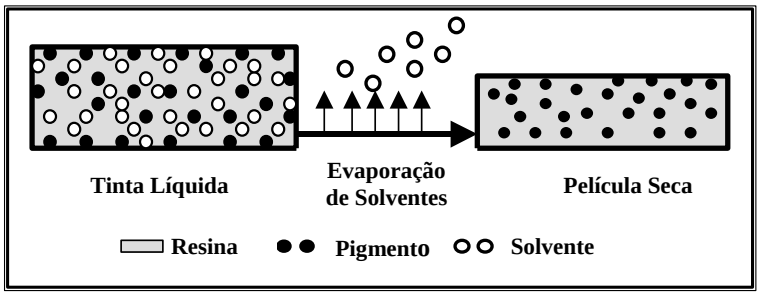


Figura 7. Representação esquemática do mecanismo de secagem e formação de película que ocorre pela simples evaporação de solventes

As tintas que possuem este mecanismo de formação de película possuem fraca resistência a solventes, pois as películas podem ser redissolvidas, mesmo após a secagem completa das mesmas. Por esta razão, são conhecidas como tintas reversíveis. Entretanto, possuem vantagens importantes, como por exemplo:

- as películas não necessitam ser lixadas superficialmente para a aplicação de uma nova demão, caso o intervalo máximo entre demãos seja ultrapassado. Basta que a demão anterior esteja completamente limpa, ou seja, isenta de contaminantes (óleo, graxas, sais, partículas sólidas, etc.) e em boas condições físicas (isenta de

fissuras e aderente). Conforme ilustrado na Figura 8, a boa aderência entre demãos deve-se ao fato dos solventes da demão posterior solubilizarem superficialmente a película anterior, fazendo com que haja uma boa interação entre as camadas.

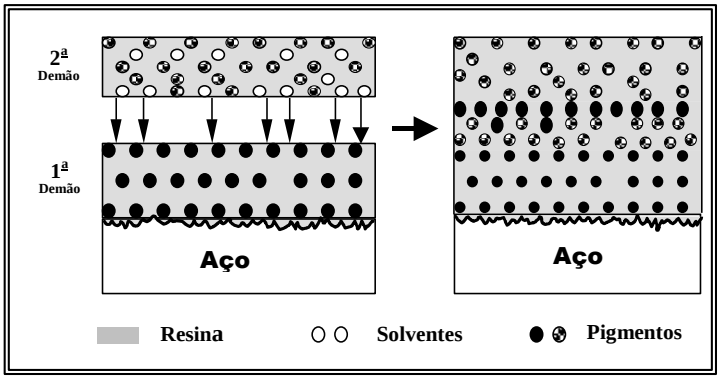
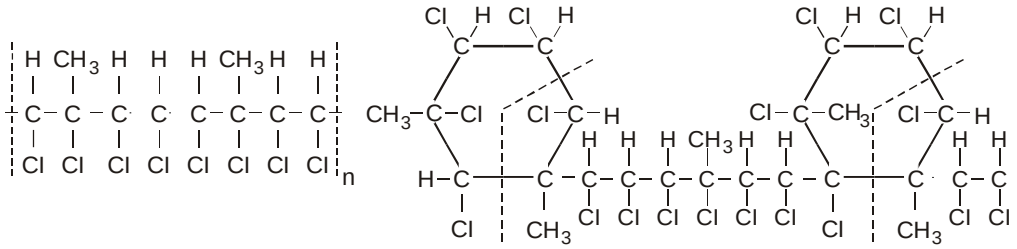


Figura 8. Representação esquemática da aderência entre demãos de tintas que secam e formam a película pela simples evaporação de solventes

- em geral são monocomponente. De certa forma, isto é uma característica importante, em relação às tintas de dois ou mais componentes, pois não é necessário fazer-se a mistura de componentes, o que por sua vez é uma operação que, muitas vezes, por desconhecimento ou falta de formação técnica do pintor, ocasiona problemas na aplicação da tinta e no desempenho dos esquemas de pintura.

6.1.1 Resinas/Tintas de Borracha Clorada

A resina de borracha clorada é um produto obtido pela cloração da borracha, polímero de adição do isopreno [-$CH_2C(CH_3)CHCH_2$-], encerrando em sua composição um teor de cloro da ordem de 67%[1,8]. A estrutura final da resina possui hidrocarbonetos clorados de cadeias acíclica e cíclica, conforme mostrado a seguir.



Cadeia acíclica Cadeia cíclica

A resina de borracha clorada, isoladamente, não conduz à formação de películas de tinta com boas propriedades físicas, pois estas tornam-se quebradiças, ou seja, sem flexibilidade. Em função disto, há necessidade de se adicionar plastificantes às tintas, a fim de que a película final tenha flexibilidade adequada. Os plastificantes, por fazerem parte da película e por estarem presentes em teores bastante significativos, devem possuir resistência química adequada e, de preferência, que sejam da mesma família da borracha clorada. Neste caso, a parafina clorada é o plastificante mais recomendado. A modificação com resinas alquídicas confere às tintas de borracha clorada melhores condições de aderência, de flexibilidade e de retenção de cor e brilho. Entretanto, reduzem a resistência química das mesmas.

De uma forma geral, às tintas de borracha clorada são atribuídas as seguintes propriedades técnicas:

- boa resistência a produtos químicos, principalmente inorgânicos, ácidos ou alcalinos;
- boa resistência à água;
- baixa permeabilidade ao vapor d'água;
- as películas secas não são inflamáveis ou tóxicas e,
- são compatíveis com outros tipos de tinta, o que permite alterar as propriedades finais da película, para atender a uma determinada condição específica.

As tintas de borracha clorada possuem baixa resistência térmica e não são recomendadas para estruturas ou equipamentos que operem em temperaturas superiores a 70°C. Sob efeito de temperatura, a borracha clorada pode sofrer decomposição e liberar ácido clorídrico (HCl) e, com isso, ocasionar a corrosão do próprio substrato metálico, especialmente o aço carbono e o aço galvanizado.

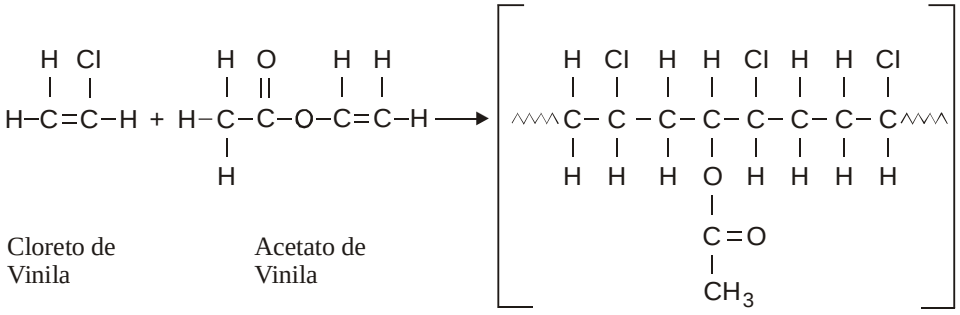
Quando expostas ao intemperismo natural, sujeitas à ação da radiação solar, ventos, chuva, etc, as tintas de borracha clorada tendem a perder o brilho e apresentar alteração de cor e a formação de gizamento ("chalking"). O período de exposição

para que isto ocorra vai depender muito da cor da tinta, pois os pigmentos têm influência nestas propriedades.

A tendência, em nível mundial, é que a utilização destas tintas seja cada vez menor. Uma das razões é que elas contêm um teor elevado de compostos orgânicos voláteis em suas composições. Portanto, são produtos inadequados, do ponto de vista de impacto ambiental. Atualmente, já existem tintas anticorrosivas superiores às de borracha clorada e com melhor relação custo/benefício.

6.1.2 Resinas/tintas vinílicas

Do ponto de vista químico, as resinas vinílicas são aquelas que contêm na sua estrutura o grupamento vinil ($H_2C = CH_2$). No campo da proteção anticorrosiva, as resinas vinílicas de maior interesse são os copolímeros obtidos a partir dos monômeros de cloreto e acetato de vinila[1,8,9].



Cloreto de Vinila

Acetato de Vinila

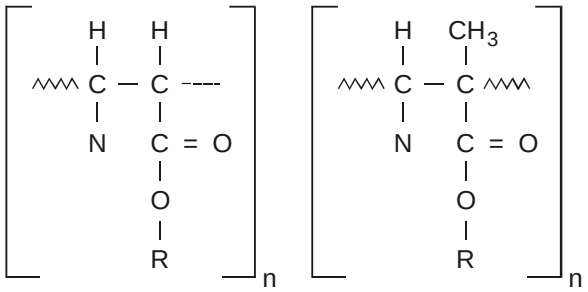
Copolímero de Cloreto e Acetato deVinila

As tintas vinílicas fabricadas com esses copolímeros destacam-se por sua elevada resistência química. A exemplo da borracha clorada, as tintas vinílicas também possuem baixa resistência térmica e, por isso, não são recomendadas para temperaturas acima de 70°C. Sob efeito de temperatura elevada, a resina pode sofrer decomposição e liberar ácido clorídrico (HCl), o que, certamente, causaria a corrosão prematura do substrato metálico, em especial do aço carbono.

Quando expostas ao intemperismo natural, elas tendem a apresentar perda de brilho, alteração de cor e formação de gizamento. O tempo de exposição para que isto ocorra vai depender da cor da tinta pois os pigmentos têm influência nestas propriedades.

6.1.3 Resinas/tintas acrílicas

As resinas acrílicas são polímeros obtidos a partir de monômeros de ésteres dos ácidos acrílico e metacrílico[1,5,6,8,9]. Os polímeros acrílicos mais utilizados na indústria de tintas são os poliacrilatos e polimetacrilatos.



Poliacrilato Polimetacrilato

As resinas acrílicas, a base de solventes orgânicos, são mais utilizadas na fabricação de tintas de acabamento. Neste sentido, quando são produzidas com resinas acrílicas puras, elas apresentam boa resistência à radiação solar, em especial aos raios ultravioleta. Logo, quando expostas ao intemperismo natural, elas proporcionam boa retenção de cor. Em termos de resistência química, elas são resistentes a atmosferas de agressividade média. A modificação das resinas acrílicas com vinílicas tende a melhorar a resistência química da tinta[1].

As resinas acrílicas estirenadas, ou seja, aquelas em que no processo de polimerização foi incorporado o monômero estireno, também são bastante utilizadas na fabricação de tintas anticorrosivas. Entretanto, devido à presença do anel aromático do estireno, as tintas de acabamento possuem muito menor resistência aos raios ultravioleta. Logo, quando expostas ao intemperismo natural apresentam menor retenção de cor e de brilho que aquelas fabricadas com resinas acrílicas puras, além de serem mais susceptíveis à formação de gizamento.

6.1.4 Resinas/tintas de nitrocelulose

As resinas de nitrocelulose são obtidas pela reação do ácido nítrico (HNO_3), em presença de ácido sulfúrico, com a celulose. Essas resinas não são utilizadas sozinhas na composição do veículo fixo das tintas. Elas necessitam da adição de plastificantes ou de serem combinadas com resinas alquídicas para que a película tenha flexibilidade adequada.

As tintas a base de resinas de nitrocelulose caracterizam-se por possuírem uma secagem muito rápida. Em, aproximadamente, cinco minutos já é possível manusear as peças ou objetos pintados. Por isso são utilizadas na repintura de automóveis, pintura de objetos industriais e outros.

6.1.5 Resinas/produtos betuminosos

As resinas betuminosas são obtidas a partir de resíduos dos processos de destilação do petróleo, neste caso obtêm-se os piches, ou do carvão mineral, de onde se extrai o alcatrão de hulha ("coal tar"). Os produtos obtidos a partir destas resinas têm como característica principal o fato de proporcionarem a obtenção de revestimentos com **excelente resistência à água** e a produtos químicos. Entretanto, possuem fraca resistência aos raios ultravioleta e, portanto, se degradam facilmente sob a incidência da radiação solar. Logo, são produtos mais indicados para condições enterradas ou submersas. Além disso, possuem baixa resistência térmica, pois amolecem sob o efeito do calor, e a sua cor preta também é um fator limitante para a utilização em outras aplicações.

Os produtos fabricados a partir destas resinas, em que o mecanismo de secagem ocorre pela simples evaporação de solventes, praticamente não se utilizam mais. A grande utilização das resinas betuminosas no campo das tintas anticorrosivas, mais especificamente o alcatrão de hulha ("coal tar"), está na combinação com outras resinas, como as epoxídicas e uretânicas. Nestes casos, obtêm-se produtos com melhores propriedades físicas e químicas. A tinta epóxi alcatrão de hulha, também conhecida como "coal tar epoxy", é um exemplo desta combinação de resinas (alcatrão de hulha + epóxi) e é utilizada há muitos anos por suas excelentes propriedades anticorrosivas, principalmente na proteção de estruturas enterradas, submersas, etc.

6.2 Resinas/Tintas que Formam a Película por Oxidação

Neste tipo de mecanismo, a formação da película ocorre através da reação química da resina com o oxigênio (O_2) do ar. Obviamente que a evaporação de solventes é uma etapa importante no processo. Entretanto, a reação com o oxigênio do ar é a fundamental para que a película se consolide e proporcione as propriedades físico-químicas desejadas. O mecanismo da reação não será aqui apresentado uma vez que não está dentro do escopo deste Capítulo. Basicamente, o que ocorre é a atuação química do oxigênio (O_2) nas duplas ligações $(-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-)$ dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais. Portanto, neste grupo de resinas/tintas, o veículo fixo contém óleos vegetais.

Um outro aspecto importante que merece ser ressaltado é que as tintas que formam a película por oxidação devem ser aplicadas dentro da espessura recomendada pelo fabricante. Espessuras excessivas poderão causar alguns problemas às películas, como por exemplo o retardamento da secagem e cura das mesmas, em função do acesso de oxigênio às camadas inferiores ser mais difícil e demorado. O enrugamento da película também poderá ocorrer devido à espessura excessiva da mesma.

6.2.1 Óleos vegetais/tintas a óleo

Os óleos vegetais têm se destacado ao longo de toda a história da indústria de tintas como um dos mais importantes constituintes formadores de película. Nas chamadas tintas a óleo eles são empregados como veículo fixo único na formulação das mesmas. Entretanto, devido à secagem lenta e à tendência ao amarelecimento da película, essas tintas, praticamente, não são mais utilizadas.

A combinação de óleos vegetais com resinas sintéticas (poliésteres, fenólicas, etc.) resulta em veículos fixos com melhores propriedades para a fabricação de tintas para os diversos setores da indústria. As tintas produzidas com estes tipos de veículo fixo apresentam melhor secatividade, possuem melhor resistência mecânica e, além disso, têm melhor retenção de cor do que aquelas somente a base de óleos vegetais.

Os óleos vegetais de maior uso na indústria de tintas são o óleo de linhaça, óleo de soja, óleo de tungue, óleo de oiticica, óleo de coco e óleo de mamona. Eles podem ser classificados em secativos, semi-secativos e não-secativos, de acordo com o grau de insaturação (presença de duplas ligações, $(-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-)$, o qual pode ser avaliado pelo índice de iodo).

6.2.2 Resinas/tintas alquídicas

As resinas alquídicas são poliésteres, resultantes da reação de álcoois poliídricos (ex.: glicerol, pentaeritritol) com poliácidos ou seus anidridos (ex.: anidrido ftálico), modificados com ácidos graxos livres ou presentes nos óleos vegetais[1]. Atualmente, estes últimos são mais utilizados como fonte de ácidos graxos.

As resinas alquídicas podem ser classificadas com base nos seguintes parâmetros:

- **secatividade:** secativas, semi-secativas e não-secativas, a qual é definida pelo tipo de óleo vegetal presente na sua composição e,

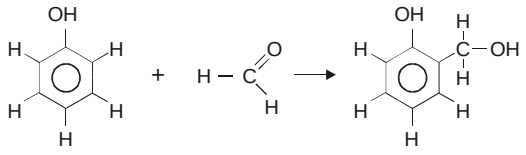
- **teor ou comprimento em óleo:** neste caso, elas podem ser curta (33 – 43%), média-curta (44 – 48%), média (49 – 53%), média-longa (54 – 59%), longa (60 – 74%) e muito longa (> 74%).

De uma forma geral, as tintas com resinas alquídicas curtas em óleo possuem secatividade mais rápida. Portanto, quanto maior o teor em óleo mais lenta é a secagem da tinta.

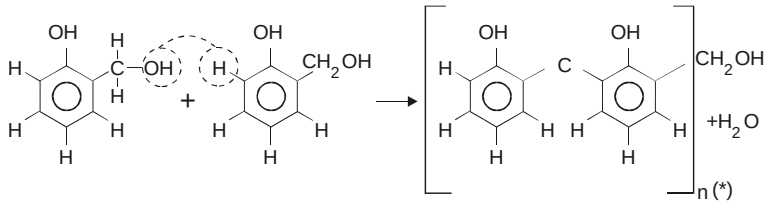
As tintas alquídicas, conhecidas no mercado como **tintas sintéticas**, apesar de possuírem resistência química superior às tintas a óleo, também são passíveis de serem saponificadas em meios ou sob condições alcalinas. Portanto, não são recomendadas para atmosferas quimicamente agressivas. Em atmosferas rural, urbana e industrial leve são produtos que apresentam bom desempenho à corrosão, além de possuírem custo inferior ao de outras tintas anticorrosivas. Quando expostas ao intemperismo natural, sujeita à ação da radiação solar, após 12 – 18 meses, dependendo da cor, podem apresentar alteração na cor e no brilho, bem como a formação de gizamento. São tintas de fácil aplicação e muito utilizadas em manutenção industrial, construção civil, indústria mecânica pesada e pintura doméstica.

6.3.2 Resinas/tintas fenólicas modificadas com óleos vegetais

As resinas fenólicas são obtidas da reação de condensação de um fenol com um aldeído, como ilustrado nas reações a seguir[8].



(Fenol) (Aldeido fórmico)



(*) n pode variar de 2 a 4

As resinas fenólicas, modificadas com óleos vegetais, são resultantes da reação de uma resina fenólica propriamente dita com óleos vegetais, especialmente

tungue, linhaça e oiticica. As tintas e vernizes fabricados com este tipo de resina apresentam resistência química, térmica e à água superior às tintas alquídicas.

Estas resinas são bastante utilizadas na fabricação de tintas pigmentadas com alumínio, obtendo-se assim as chamadas **"tintas de alumínio fenólicas"**. Em geral, estas resinas não são utilizadas na fabricação de tintas de cores claras, pois estas tendem a amarelecer devido à presença de óleos vegetais bastante reativos, como por exemplo o óleo de tungue que possui três duplas ligações conjugadas em sua estrutura.

6.2.4 Resinas/tintas alquídicas-silicone

Estas resinas são obtidas a partir da reação química de resinas alquídicas com resinas de silicone. Portanto, não se trata de uma simples mistura de resinas. A estrutura química final destas resinas é diferente das alquídicas e das de silicone isoladamente.

As tintas fabricadas com estas resinas, em relação às alquídicas não modificadas, apresentam muito melhor resistência térmica (característica principal). Além disso, possuem desempenho superior às alquídicas quando expostas ao intemperismo natural, portanto, apresentam melhor retenção de cor e de brilho.

6.2.5 Resinas/tintas a base de éster de epóxi

As resinas a base de éster de epóxi são obtidas a partir da reação de esterificação entre uma resina epóxi e ácidos graxos de óleos vegetais secativos. As tintas fabricadas com estas resinas apresentam melhor resistência química do que aquelas a base de resinas alquídicas não modificadas, além de maior dureza superficial da película. Entretanto, a resistência à radiação solar, em especial aos raios ultravioleta, é bastante inferior às alquídicas não modificadas.

6.3 Resinas/Tintas que Formam a Película Através de Reação Química de Polimerização por Condensação a Temperatura Ambiente

A maioria das tintas, fabricadas com resinas que possuem este mecanismo, são fornecidas normalmente em dois ou mais componentes. Estes deverão ser misturados, **por ocasião da aplicação da tinta**, na proporção (em peso ou volume) recomendada pelo fabricante da mesma, e a mistura deverá apresentar um aspecto final uniforme. É importante destacar que a proporção de mistura, indicada pelo

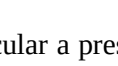
fabricante da tinta, seja rigorosamente obedecida. Às vezes, por falta de conhecimento técnico adequado, os pintores cometem erros não respeitando a proporção de mistura. Isto ocasiona uma série de problemas, como por exemplo as tintas não secam, não curam e, além disso, as películas acabam por não possuir as propriedades físico-químicas desejadas.

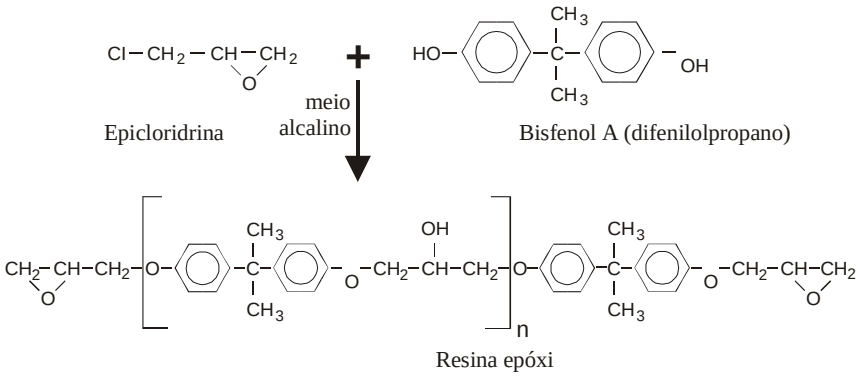
Ao se misturar os componentes da tinta, inicia-se uma reação química entre eles e a viscosidade ou consistência da tinta irá aumentar gradativamente. Haverá um estágio em que ela não terá mais condições de ser aplicada. Nesse momento, diz-se que expirou o tempo de vida útil da mistura ("pot life"). Portanto, tempo de vida útil da mistura ou "pot life" é o tempo máximo, após a mistura dos componentes, que a tinta permanece em condições de ser aplicada, sem prejuízo às características finais da película.

Uma vez feita a mistura dos componentes, para algumas tintas, é recomendável esperar 15 a 20 minutos antes de iniciar a aplicação das mesmas. Este tempo é chamado tempo de indução.

A seguir apresenta-se uma breve descrição das duas principais resinas que possuem o mecanismo de formação de película através de reação química de polimerização por condensação a temperatura ambiente.

6.3.1 Resinas/tintas epoxídicas ou epóxi

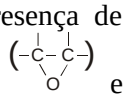
As resinas epóxi ou epoxídicas são polímeros que contêm em sua estrutura molecular a presença do grupo epóxi . As de maior interesse para a fabricação de tintas anticorrosivas são aquelas obtidas a partir da reação química de condensação da epicloridrina com o bisfenol A (difenilolpropano), conforme ilustrado na reação a seguir.



Resina epóxi

As resinas epóxi obtidas a partir do bisfenol F (estrutura similar ao bisfenol A, porém com a presença de isômeros orto-para e orto-orto, além dos tradicionais para-para) estão ganhando uma aceitação cada vez maior, pois permitem, em relação às de bisfenol A, a obtenção de sistemas epoxídicos com melhores propriedades em termos de resistência química, de reatividade e de viscosidade. Com isso pode-se produzir tintas com alto teor de sólidos, em muitos casos bem próximo de 100%, com viscosidade baixa e facilmente aplicáveis pelos métodos convencionais existentes. Portanto, estas resinas são bastante importantes para a fabricação de tintas menos agressivas ao meio ambiente.

As resinas epóxi-fenólicas também são bastante utilizadas na fabricação de tintas anticorrosivas, especialmente nos casos em que se deseja uma elevada resistência química. Elas são obtidas da reação de epoxidação de resinas fenólicas "novolac" com epicloridrina. Os polímeros obtidos são multifuncionais, o que permite obter um número elevado de ligações cruzadas, utilizando-se agentes de reticulação ou de cura adequados. Em função disso é que as tintas fabricadas com este tipo de resina possuem boa resistência a produtos químicos (ácidos, bases, solventes, sais, etc).

Atualmente, as resinas epóxi são umas das mais importantes, e certamente as mais versáteis, na fabricação de tintas anticorrosivas. Um dos fatores que contribui, de forma substancial, para que elas possuam esta versatilidade é a presença de diferentes grupos reativos na estrutura da resina, como os grupos epóxi  e hidroxila (OH). Os grupos epóxi podem, por exemplo, reagir com agentes de cura ou de reticulação, também conhecidos como endurecedores, a base de aminas alifáticas, aromáticas, cicloalifáticas, poliamidas, adutos epóxi-amina, etc. Já os grupos hidroxila podem reagir com poliisocianatos (R – N = C = O). Portanto, com as resinas epóxi pode-se formular e fabricar uma grande variedade de tintas de fundo, intermediária e acabamento com diferentes propriedades físico-químicas e capazes de resistirem às mais diversas condições de exposição e de trabalho das estruturas ou dos equipamentos.

Por serem compatíveis com outros tipos de resina, as resinas epóxi podem ser utilizadas na fabricação de tintas para determinadas condições específicas de agressividade. Por exemplo, a combinação com a resina de alcatrão de hulha ("coal tar") dá origem às chamadas tintas epóxi alcatrão de hulha ("coal tar epoxy"), que são amplamente utilizadas na proteção anticorrosiva de estruturas metálicas enterradas, imersas em água doce, água salgada ou sujeitas a eventuais contatos com produtos químicos.

As tintas epoxídicas não secam e curam por si só. Elas necessitam de agentes de cura ou reticulação para que formem películas sólidas com as propriedades desejadas. Por esta razão é que elas são fornecidas em dois ou mais componentes. Há quem chame, erroneamente, os agentes de cura de catalisadores. Isto deve ser evitado, uma vez que, quimicamente, eles não exercem a função de um catalisador. Os agentes de cura mais utilizados na fabricação de tintas anticorrosivas são: aminas (alifáticas, aromáticas, cicloalifáticas, etc), amidas, amidoaminas, adutos epóxi-amina, e isocianatos. Dentro da classe de cada um dos agentes de cura, existe uma grande diversidade de produtos que, em função da natureza e estrutura química da cadeia orgânica, conduzem à obtenção de tintas com diferentes propriedades físico-químicas. Como, normalmente, os agentes de cura possuem vários grupos reativos amínicos ou amídicos em sua estrutura, é comum utilizar as palavras poliamina e poliamida, respectivamente, para identificá-los com relação à natureza química.

As tintas epoxídicas curadas com poliaminas proporcionam, em relação aquelas curadas com poliamidas, películas com melhor resistência química (ácidos, bases, sais, solventes, etc), com maior dureza e resistência à abrasão. Já as tintas epoxídicas curadas com poliamidas, em relação aquelas curadas com poliaminas, são mais indicadas para condições onde haja necessidade de resistência à água (ex.: condições de imersão ou ambientes com umidade relativa elevada) e proporcionam películas com melhor flexibilidade. Contudo, é importante destacar que estas características irão depender de vários fatores inerentes às formulações das tintas, principalmente com relação ao sistema resina epóxi/agente de cura.

As tintas epoxídicas curadas com isocianatos apresentam excelente resistência a produtos químicos. Em geral, elas são produzidas a partir de resinas epóxi de alto peso molecular e com uma quantidade maior de grupos hidroxila em sua estrutura, em relação àquelas de baixo peso molecular. Com isso, os grupos hidroxila ao reagirem com os grupos isocianato geram um grande número de ligações cruzadas, as quais são responsáveis pela resistência físico-química da película.

Também é importante ressaltar que no mercado existem “shop primers”, a base de resina epóxi curada com isocianato, que vêm sendo utilizados, com sucesso, no condicionamento de superfícies de aço galvanizado envelhecido, com o objetivo de promover a aderência de esquemas de pintura sobre este tipo de substrato. Parte da eficiência destas tintas deve-se aos grupos polares presentes na estrutura da resina.

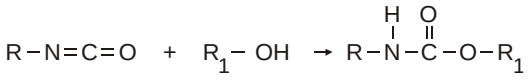
De uma forma geral, as tintas epoxídicas possuem as seguintes características técnicas:

- proporcionam películas com elevada resistência química. Evidentemente que umas serão melhores que outras em função do sistema resina epóxi/agente de cura utilizado;
- as películas possuem alta dureza e, além disso, boa resistência à abrasão e ao impacto;
- possuem fraca resistência à radiação solar, em especial aos raios ultravioleta. Neste sentido, elas são, talvez, as de pior desempenho. Portanto, se expostas ao intemperismo natural, elas perdem o brilho rapidamente e apresentam forte alteração de cor e intensa formação de gizamento ("chalking"). Dependendo da cor, isto pode ocorrer logo após os primeiros seis meses de exposição. Portanto, uma tinta de acabamento epóxi não deve ser utilizada para sinalização de estruturas ou equipamentos expostos à radiação solar.

  É importante ressaltar que o gizamento é decorrente da degradação superficial da resina da tinta pelos raios ultravioleta, os quais estão presentes na radiação solar. Com isso, os pigmentos ficam soltos e são facilmente removidos da superfície. Dependendo do local onde as estruturas ou equipamentos estejam expostos, o gizamento pode ser prejudicial às propriedades de proteção dos revestimentos. Por exemplo, em locais onde haja uma grande incidência de radiação solar e chuvas com freqüência, o desgaste é acentuado. Já foram observados, pelo autor, casos em que tintas epoxídicas chegaram a perder espessura a uma taxa de 7 a 10 μm por ano. Em locais onde não chove muito, o desgaste é bem mais reduzido, mesmo com incidência intensa de radiação solar. Nestes casos, o gizamento, sob o aspecto de proteção anticorrosiva, não é tão preocupante.

6.3.2 Resinas/tintas poliuretânicas

Os poliuretanos, na realidade, são polímeros obtidos a partir da reação química de condensação de compostos poli-hidroxilados (polióis) com poliisocianatos, conforme ilustrado a seguir[1].



isocianato — resina hidroxilada (poliol) — uretano

Atualmente, os polióis mais utilizados na fabricação de tintas poliuretânicas, principalmente para proteção anticorrosiva, são os poliésteres poli-hidroxilados e as resinas acrílicas poli-hidroxiladas. As tintas poliuretânicas são, normalmente, fornecidas em dois componentes (A e B). Normalmente, o componente A contém a

resina poli-hidroxilada (poliéster ou acrílica) e o componente B (agente de cura) o poliisocianato alifático ou aromático.

As tintas poliuretânicas monocomponente são produzidas com poliisocianatos em que a cura da película ocorre através da reação dos grupos isocianato livres, presentes no polímero, com a umidade do ar. Estas resinas têm sido mais utilizadas na fabricação de tintas de fundo, principalmente pigmentadas com zinco, as quais apresentam excelente desempenho à corrosão atmosférica.

No sistema de dois componentes pode-se ter, em função do agente de cura, dois tipos de tinta de poliuretano: o alifático e o aromático. Ambos possuem excelentes propriedades anticorrosivas, em meios de elevada agressividade e as películas apresentam notáveis propriedades físicas, como dureza, resistência ao impacto e à abrasão, etc.

As tintas de poliuretano alifático são produtos que apresentam excelente resistência aos raios ultravioleta, razão pela qual são as tintas de acabamento que apresentam melhor retenção de cor e de brilho quando expostas ao intemperismo natural. A este respeito, para se ter uma idéia da resistência das tintas de poliuretano alifático aos raios ultravioleta, a Figura 9 mostra a variação de brilho de três tintas de acabamento (epóxi, alquídica e poliuretano alifático), após 336 horas de ensaio de exposição em câmara de ultravioleta segundo a norma ASTM G 53, utilizando-se o ciclo de 8 horas de radiação UV-B e 4 horas de condensação de umidade[10]. Na referida Figura pode-se observar a fraquíssima retenção de brilho da tinta epóxi, como já era esperado, e o excelente desempenho da tinta de poliuretano alifático.

As tintas de poliuretano aromático, por possuírem fraca resistência aos raios ultravioleta, são indicadas para ambientes internos onde não haja incidência de radiação solar. Logo, quando expostas ao intemperismo natural, apresentam fraca retenção de cor e de brilho.

No que diz respeito ao custo, as tintas de poliuretano alifático são mais caras que as de poliuretano aromático. Entretanto, é importante destacar que cada uma delas tem seu campo de aplicação bem definido. Portanto, não é o custo que define qual das duas deve ser utilizada e sim o fator técnico.

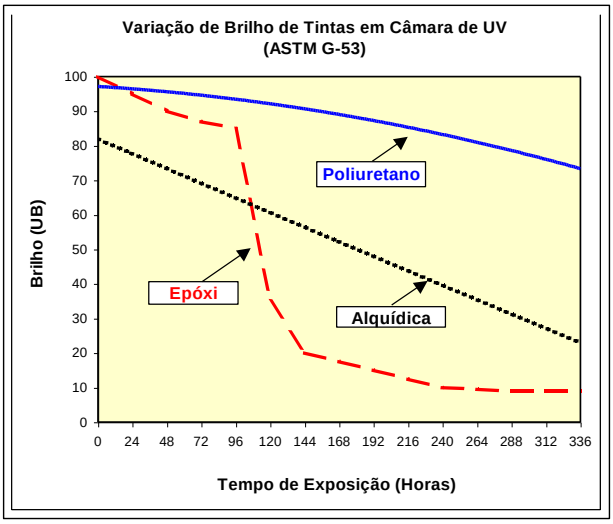


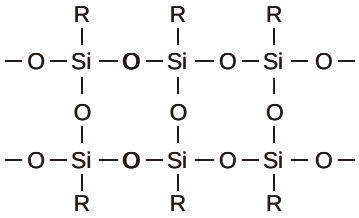
Figura 9. Variação de brilho de tintas de acabamento, após 336 horas de exposição em câmara de ultravioleta

6.4 Resinas/Tintas que Formam a Película por Polimerização Térmica

Neste grupo estão as resinas cuja formação e cura da película de tinta ocorre por meio de calor.

6.4.1 Resinas/tintas de silicone

As resinas de silicone são polímeros formados por átomos de silício ligados a oxigênio (O) e a grupos orgânicos (R) e possuem a seguinte estrutura[11,12]:



R pode ser um radical metil (CH_3-) ou fenil (C_6H_5-). As resinas de silicone com radicais fenil apresentam resistência térmica superior aquelas com radicais metil[11,12]. As resinas com radicais metil são superiores àquelas com fenil nas

seguintes propriedades: dureza, flexibilidade, repelência à água, resistência química, taxa de cura e choque térmico. Muitas vezes há necessidade de se utilizar resinas que tenham ambos os grupos orgânicos citados, para resistir a determinadas condições específicas. Nestes casos, as propriedades finais dos produtos irão depender da quantidade relativa de cada grupo e do grau de substituição[5,6,11,12].

No campo da pintura, as resinas de silicone são bastante utilizadas na fabricação de tintas para proteção anticorrosiva de estruturas metálicas sujeitas a altas temperaturas. Dependendo da(s) resina(s) utilizada(s), estas tintas são capazes de suportar temperaturas de até 550°C. Em geral, elas são monocomponente e pigmentadas com alumínio, por ser este um dos pigmentos que possui estabilidade térmica na faixa de temperatura para a qual a tinta se destina. Podem ser aplicadas diretamente sobre as superfícies de aço, com grau de limpeza mínimo Sa2½ (metal quase branco, norma SIS 055900-1967)[13]. A espessura por demão é da ordem de 25 μm. Acima deste valor corre-se o risco da película fissurar ou trincar, em caso de choques térmicos. Contudo, é sempre importante consultar o fabricante da tinta para que ele indique a espessura adequada para o produto em questão.

Quando se deseja uma maior resistência à corrosão atmosférica, como no caso de atmosferas marinhas, pode-se utilizar no esquema de pintura uma tinta de fundo rica em zinco a base de silicatos. Neste caso, é recomendável que a tinta de alumínio silicone seja aplicada com espessura baixa a fim de evitar problemas de descascamento e fissuras na película. Também neste caso, é importante consultar o fabricante das tintas para saber se seus produtos são adequados para o esquema de pintura indicado e quais as melhores condições de aplicação para que o mesmo apresente o desempenho esperado.

As resinas de silicone também são bastante versáteis, principalmente por serem compatíveis com outros tipos de resina, o que permite a obtenção de tintas com diferentes propriedades técnicas. Embora a cura das películas não seja feita na presença de calor, as tintas acrílica-silicone e alquídica-silicone são exemplos destes tipos de combinação. Em ambos os casos, a presença da resina de silicone melhora substancialmente a resistência térmica das resinas acrílica e alquídica. No caso desta última, melhora também a resistência da tinta ao intemperismo natural.

6.4.2 Resinas/tintas amínicas

Além daquelas a base de silicone, existem outras resinas que também necessitam de calor para que ocorra a cura da película. As resinas amínicas, melamina-formaldeído, e/ou uréia-formaldeído são as mais utilizadas na fabricação de tintas para cura em estufa.

As resinas amínicas citadas, em geral, são empregadas em conjunto com outras resinas, como alquídicas curtas em óleos vegetais não secativos (coco, mamona cru, etc.), acrílicas e epoxídicas. A temperatura de cura destas tintas na estufa pode variar, dependendo da formulação, de 120°C a 180°C com intervalos de tempo de 30 a 10 minutos. As películas destas tintas após a cura, apresentam excelentes propriedades mecânicas (dureza elevada, resistência à abrasão e ao impacto, etc.)[5,6].

O campo de aplicação destas tintas é bastante amplo. As tintas com resinas do tipo epóxi-amínicas (principalmente melamina), após a cura, proporcionam revestimentos com ótima resistência química, boa aderência ao substrato e com excelentes propriedades mecânicas como descrito anteriormente. As tintas com resinas acrílicas-amínicas ou alquídicas-amínicas são importantes na fabricação de esmaltes para pintura de automóveis, eletrodomésticos, etc[5,6].

6.4.3 Tintas em pó

6.4.3.1 Aspectos gerais

Apesar da formação da película destas tintas ocorrer através de reações químicas de polimerização térmica (por meio de calor), o mecanismo envolvido neste processo apresenta algumas características diferentes daquele das tintas líquidas convencionais. As tintas em pó são fornecidas, em uma única embalagem, com todos os seus constituintes básicos (resina(s), pigmento(s) e aditivo(s)) na forma de pó finamente dividido. As peças, a serem revestidas, após receberem a aplicação da tinta, por métodos especiais, ficam apenas cobertas por uma camada uniforme de pó. Neste estágio, a película ainda não está formada e o pó solta-se com facilidade. Em seguida, para os casos em que a aplicação da tinta for feita por meio de pistola eletrostática ou leito fluidizado eletrostático, as peças são colocadas dentro de uma estufa por um período de tempo a uma determinada temperatura. Dentro da mesma o que ocorre, basicamente, é a fusão do pó e logo em seguida as reações de polimerização térmica, envolvendo a(s) resina(s) e o(s) agente(s) de cura, as quais conduzem à formação da película sólida com as propriedades desejadas. As condições de cura (tempo e temperatura) para a obtenção das películas podem variar substancialmente, principalmente em função da(s) resina(s) e do(s) endurecedor(es) utilizados na fabricação das tintas. Assim pode-se ter casos em que a cura pode ser feita a 180°C por dez minutos ou a 140°C por trinta minutos; a 210°C por cinco minutos ou a 160°C por quinze minutos. Estas condições são normalmente fornecidas pelo fabricante das tintas.

De uma forma geral, as películas das tintas em pó, adequadamente curadas, apresentam excelentes propriedades mecânicas, como por exemplo dureza elevada e

boa resistência ao impacto e à abrasão, e estéticas. Com relação ao aspecto da proteção anticorrosiva, é importante destacar que as películas das tintas em pó, adequadamente curadas, podem apresentar um grau de impermeabilidade muito superior ao das tintas líquidas convencionais, mesmo com espessuras mais baixas que estas últimas. Trabalho já realizado[14], utilizando a técnica de impedância eletroquímica, mostrou, por exemplo, que um revestimento com tinta em pó (poliéster-epóxi), com espessura de ≅ 80 μm, é capaz de proporcionar um desempenho superior ao de um esquema de pintura convencional, de proteção por barreira, com tinta de fundo epóxi e acabamento poliuretano, com espessura total de 140 μm.

6.4.3.2 Principais tintas e propriedades gerais

Os três tipos de tinta em pó mais utilizados atualmente, principalmente no Brasil, são aqueles obtidos a partir das seguintes resinas: epóxi, epóxi-poliéster (híbrida) e poliéster pura. Dentre os três, o sistema híbrido (epóxi-poliéster) é o mais utilizado. Além destes, em escala bem menor, pode-se citar aqueles obtidos com resinas poliuretânicas e acrílicas. A seguir, apresenta-se uma breve descrição das propriedades gerais destas tintas em função do tipo de resina.

- **Tintas a base de resinas epoxídicas:** além de suas notáveis propriedades mecânicas, estas tintas apresentam excelente resistência química e à corrosão. Entretanto, apresentam fraca resistência à radiação ultravioleta (UV). Como conseqüência, estas tintas quando expostas à radiação solar apresentam fraca retenção de cor e de brilho e, além disso, a formação de intenso gizamento ("chalking"). Portanto, são mais indicadas para ambientes internos, livres da incidência de radiação solar[5,6].

- **Tintas a base de resinas poliéster-epóxi (híbridas):** são, no momento, as tintas em pó mais utilizadas nos diversos segmentos da indústria. As resinas híbridas podem conter diferentes proporções das resinas poliéster e epóxi, como por exemplo 70% poliéster e 30% epóxi ou 50% poliéster e 50% epóxi[5,6]. A proporção destas duas resinas vai influenciar nas propriedades finais da película. Estas tintas possuem melhor resistência à radiação ultravioleta que as epoxídicas. Mesmo assim, a resistência à radiação solar não é das melhores. No que diz respeito à proteção anticorrosiva de metais na atmosfera, estas tintas apresentam melhor desempenho que as epoxídicas nas regiões de falhas do revestimento[14,15], nas quais se observa menor avanço de corrosão sob o mesmo.

- **Tintas a base de resinas de poliéster puro:** estas tintas são indicadas para equipamentos ou estruturas que vão ficar expostas ao intemperismo, em função

de possuírem excelente resistência aos raios ultravioleta. Portanto, quando expostas ao intemperismo natural apresentam boa retenção de cor e brilho e resistência ao aparecimento de gizamento[5,6].

- **Tintas a base de resinas poliuretânicas:** são tintas que apresentam excelente resistência à radiação solar e química. Sua utilização é bastante pequena. No processo de cura ocorre a liberação de substâncias tóxicas, o que faz com que outras providências tenham que ser tomadas no processo. No Brasil, por exemplo, não são utilizadas[5,6].

- **Tintas a base de resinas acrílicas:** estas tintas foram desenvolvidas recentemente e sua utilização, em nível mundial, é pequena, sendo que no Brasil ainda não são utilizadas. Dentre as principais características destas tintas, a boa retenção de cor e brilho, quando expostas ao intemperismo natural, é uma das mais importantes.

6.4.3.3 Processos de aplicação

- **Pulverização eletrostática:** neste processo, o pó é transportado, através de uma corrente de ar, para uma pistola eletrostática que tem os seus eletrodos conectados a um gerador de alta voltagem (30 a 100 kV). Assim as partículas da tinta em pó adquirem carga eletrostática de polaridade geralmente negativa[5,6]. Como a peça a ser pintada possui polaridade positiva e potencial zero, por estar ligada à terra, as partículas da tinta em pó são atraídas pela mesma, obtendo-se assim a deposição de uma camada uniforme de tinta. Devido ao mecanismo de deposição envolvido, também é possível a atração das partículas de tinta pela superfície oposta ao sentido de pulverização.

  Com este método de aplicação obtêm-se espessuras mais baixas do que no caso dos outros dois que serão citados a seguir. Em geral, as espessuras obtidas por este método de aplicação são de, aproximadamente, 70 μm. A pulverização eletrostática pode ser influenciada por diversas propriedades das tintas em pó, tais como: tamanho e forma das partículas e resistividade da superfície e composição química do pó. A eficiência da deposição do pó depende da carga eletrostática adquirida pelas partículas, da velocidade do fluxo de ar utilizado na pulverização, da distância que as partículas do pó têm que percorrer, etc.

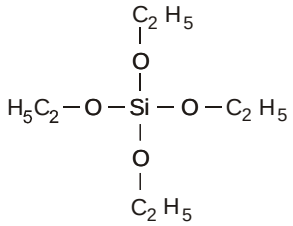
- **Leito fluidizado:** este processo consiste, basicamente, em se insuflar, dentro de uma cabine apropriada, ar comprimido seco e filtrado através de uma placa porosa, sobre a qual está a tinta em pó. Com uma vazão de ar adequada forma-se uma nuvem densa dentro da cabine. A peça a ser pintada, previamente aquecida a

uma temperatura mais alta que a de fusão do pó, é introduzida nessa nuvem. A tinta, ao entrar em contato com a superfície quente, funde e adere à mesma. Em alguns casos, pode ser necessária uma cura adicional em estufa apropriada.

- **Leito fluidizado eletrostático:** este processo de aplicação possui alguma similaridade com a pulverização eletrostática quanto ao princípio básico de deposição. Dentro de uma cabine, insufla-se uma corrente de ar comprimido através de uma grelha eletrostática ligada a um gerador, fazendo com que as partículas de tinta em pó fiquem carregadas eletrostaticamente. A peça a ser pintada está ligada à terra, o que faz com que as partículas de tinta sejam por ela atraídas. Com este processo e com o anterior podem-se obter espessuras muito mais elevadas do que o de pulverização eletrostática.

6.5 Resinas/Tintas que Formam a Película por Reação Química de Hidrólise (Silicato de Etila)

Neste mecanismo, a cura da película ocorre através da reação química de hidrólise da resina com a umidade do ar. A resina que segue este mecanismo de formação de película é a de **"silicato de etila"** (orto-silicato de tetraetila).



(orto-silicato de tetraetila)

A resina de silicato de etila é largamente utilizada na fabricação de tintas de fundo ricas em zinco. Estas tintas são, normalmente, fornecidas em dois componentes: um contendo a solução de silicato de etila (em recipiente plástico) e o outro o zinco metálico, em pó ou em pasta (forma pré-dispersa). Vale ressaltar que, embora pouco utilizadas, já existem tintas deste tipo fornecidas em apenas um componente.

As referidas tintas, por possuírem alto teor de zinco metálico na película seca, protegem o aço pelo mecanismo que envolve os princípios básicos da proteção catódica, em função do zinco ser um metal anódico em relação ao ferro. Por isso, são bastante utilizadas em esquemas de pintura para proteção do aço em atmosferas de elevada agressividade, principalmente marinhas. A presença da tinta de fundo rica em

zinco nos esquemas de pintura reduz substancialmente o avanço da corrosão sob o revestimento, nos locais onde este apresente danos ou falhas que exponham o substrato de aço.

O fato das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila curarem pelo mecanismo de hidrólise, através da umidade do ar, é uma característica importante do ponto de vista de aplicação, pois a cura da película não é afetada se, após a aplicação, a umidade relativa do ar ultrapassar o limite máximo estabelecido para os demais tipos de tinta que é de 85%. Isto não quer dizer que elas possam ser aplicadas com umidade relativa acima de 85%. Tecnicamente até podem, entretanto, para valores de umidade acima do mencionado, corre-se o risco de haver o comprometimento do grau de limpeza da superfície.

Ainda com relação às tintas ricas em zinco a base de resina de silicato de etila, é importante destacar os seguintes aspectos:

- a umidade relativa do ar tem uma grande influência na velocidade de cura da película. Em ambientes com baixa umidade (ex.: < 65%) a cura será mais demorada. Nestas situações, alguns técnicos costumam pulverizar ou molhar, com água, a película de tinta com o objetivo de acelerar o processo de cura. Este procedimento é aceitável. Entretanto, deve-se tomar cuidado com a qualidade da água utilizada para esta finalidade. Se ela contiver contaminantes, principalmente sais, o desempenho do esquema de pintura será prejudicado substancialmente;

- a cura inadequada e/ou a fraca coesão da película, dentro do esquema de pintura, pode acarretar sérios prejuízos ao revestimento. O descascamento é uma falha típica. Neste caso, parte da tinta rica em zinco fica aderida ao substrato, enquanto que a outra se desprende com o restante do esquema de pintura. Portanto, a aplicação da demão de tinta subseqüente (seladora) sobre a tinta de zinco só deve ser feita quando a película desta última estiver curada adequadamente. Isto pode ser verificado através do procedimento descrito na norma ASTM D 4752;

- a umidade não é o único fator a influenciar na coesão e cura da película. Além dos fatores inerentes à formulação da tinta (ex.: grau de hidrólise da resina), a espessura excessiva da película também pode ocasionar uma fraca coesão à mesma. Na Tabela 3 mostram-se os resultados de um estudo realizado pelo autor[16], num determinado esquema de pintura, cujo objetivo era, exatamente, identificar a(s) causa(s) do descascamento observado no revestimento de equipamentos elétricos. O esquema de pintura estudado, e descrito na Tabela, foi o seguinte:

- 1 demão de etil silicato de zinco (espessuras de 50 μm e 85 μm e três condições de cura da película, A, B e C)
- 1 demão de tinta seladora epóxi-poliamida (45 μm)
- 2 demãos de poliuretano alifático (40 μm por demão).

Dez dias após a aplicação da última demão de tinta, foram realizados ensaios de aderência, pelo método de tração, de acordo com a norma ISO 4624. A força de ruptura e a natureza da falha foram determinadas. Diante dos resultados mostrados na Tabela, observa-se que, para uma mesma espessura, quanto maior a umidade melhor é a coesão da película (C>B>A). No caso da condição C, além dos valores altos da força de ruptura, a coesão da tinta de zinco foi tão boa que a falha coesiva observada ocorreu na tinta seladora. Também foi observada falha adesiva na interface tinta seladora/tinta rica em zinco. Um outro aspecto importante que pode ser observado é que as películas com espessura mais elevada apresentam, para uma mesma condição de cura, menor coesão.

Tabela 3. Influência da espessura e da condição de cura na coesão da película de tinta rica em zinco a base de silicato de etila (TRZ)

Condição de cura da TRZ do esquema	Esp. TRZ (μm)	Força de ruptura MPa (Kgf/cm^2) (*)	Natureza da falha (*)
(A) = 3 dias a 23 ºC e 35% de UR	50	1,0 (10)	Coesiva da TRZ
	85	0,9 (9)	Coesiva da TRZ
(B) = 3 dias a 23 ºC e 65% de UR	50	1,7 (17)	Coesiva da TRZ
	85	1,0 (10)	Coesiva da TRZ
(C) = 3 dias a 23 ºC e 65% de UR + molhagem com água 2 vezes ao dia	50	3,7 (37)	Coesiva da tinta seladora
	85	2,3 (23)	50% coesiva (seladora) e 50% coesiva adesiva (seladora/TRZ)

(*) Os resultados referem-se somente ao esquema de pintura estudado.

- a espessura excessiva, além de prejudicar a coesão, também pode ocasionar o aparecimento de fissuras na película, como pode ser observado na Figura 10. Portanto, é importante que a tinta seja aplicada por profissionais treinados e dentro das condições estabelecidas pelo fabricante da mesma.



Figura 10. Fissuras numa película de tinta rica em zinco a base de silicato de etila, devido à espessura excessiva da mesma

6.6 Resinas/Tintas que Formam a Película Pelo Mecanismo de Coalescência

Neste mecanismo de formação de película, as partículas da resina estão dispersas num meio aquoso. As dispersões são, em geral, bastante estáveis devido à absorção dos emulsionantes na superfície das partículas e, em alguns casos, também à presença de coloides[5,6]. Portanto, é um mecanismo característico das tintas em emulsão em que o solvente é a água. Elas também contêm agentes coalescentes, como por exemplo etilenoglicol, propilenoglicol e hexilenoglicol, que são fundamentais na coalescência das partículas da resina e para a obtenção de uma película uniforme e contínua.

Basicamente, após a aplicação, a película começa a ser formada com a evaporação da água. A medida que a água evapora, as partículas da resina se aproximam até fundirem-se umas com as outras. Este mecanismo é diferente do de evaporação de solventes no qual a película pode ser solubilizada mesmo após a secagem completa. No mecanismo de coalescência, a película, uma vez formada, não é mais solubilizada pela água.

Pelo fato do mecanismo de coalescência ser mais complexo em relação aos demais, os fatores técnicos relacionados às formulações e às condições de aplicação destas tintas têm uma influência substancial na formação da película e, como conseqüência, no desempenho das mesmas. A temperatura mínima de formação do filme (TMFF) e as condições ambientais, principalmente a temperatura e a umidade relativa, são fatores importantes no processo de formação da película. Por exemplo,

uma alta umidade relativa e/ou temperatura ambiente muito baixa podem prejudicar a formação da película pelo fato de dificultarem a evaporação da água.

6.6.1 Resinas/tintas a base de poli (acetato de vinila)

Estas resinas, conhecidas como PVA, são, basicamente, utilizadas na fabricação de tintas para a construção civil com finalidades estéticas/decorativas. No campo da proteção anticorrosiva, elas não têm, praticamente, qualquer aplicabilidade e por isso não serão aqui discutidas.

6.6.2 Resinas/tintas acrílicas em emulsão

As resinas acrílicas em emulsão vêm ganhando uma importância cada vez maior na fabricação de tintas anticorrosivas, principalmente em função das restrições impostas pelos órgãos de proteção ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores. Trabalhos de pesquisa[4,17] evidenciaram o excelente desempenho de esquemas de pintura com tintas acrílicas a base d'água, na proteção anticorrosiva de superfícies ferrosas expostas em atmosferas rural, urbana e industrial leve.

A exemplo daquelas a base de solventes orgânicos, as resinas acrílicas em emulsão também são obtidas a partir de monômeros dos ácidos acrílico e metacrílico e seus ésteres (ex.: metacrilato de metila, acrilato de butila e acrilato de etila). Outros monômeros, como o estireno, o cloreto de vinila e o acetato de vinila também podem ser utilizados.

As propriedades das películas irão depender em muito dos monômeros utilizados na fabricação da resina, pois cada um deles possui uma função bem definida. As tintas fabricadas com resinas acrílicas puras apresentam boa resistência ao intemperismo natural, principalmente à radiação ultravioleta, portanto possuem boa retenção de cor. Já as tintas fabricadas com resinas acrílicas contendo estireno apresentam boa resistência à umidade e à alcalinidade do substrato, porém são inferiores às anteriores no que diz respeito à resistência ao intemperismo natural. A presença do estireno reduz a resistência à radiação ultravioleta e, portanto, as tintas possuem menor retenção de cor e resistência à formação de gizamento ("chalking") do que as anteriores.

7 MECANISMOS DE PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DOS REVESTIMENTOS POR PINTURA

Entende-se por mecanismo de proteção anticorrosiva de um esquema de pintura a forma pela qual ele é capaz de proteger o aço contra a corrosão. O

mecanismo da proteção anticorrosiva, conferida por um esquema de pintura ao aço (substrato de referência), depende essencialmente do tipo de pigmento presente na tinta de fundo ou "primer" e, em alguns casos, também do tipo de resina da mesma. Assim sendo, existem basicamente três mecanismos de proteção: barreira, passivação ou inibição anódica e proteção catódica.

7.1 Proteção por Barreira

Neste tipo de mecanismo, o esquema de pintura atua no sentido apenas de isolar o substrato do meio corrosivo, ou seja, evitando o contato dos agentes causadores da corrosão com a superfície do substrato. As tintas de fundo, dos esquemas de pintura que apresentam este mecanismo, não contêm a presença de pigmentos considerados anticorrosivos. Logo, a eficiência de um esquema de pintura de proteção por barreira é função da:

- resistência das tintas ao meio corrosivo e das características técnicas das mesmas;
- espessura do revestimento e,
- impermeabilidade do revestimento aos agentes causadores da corrosão (H_2O, O_2, Cl^-, SO_2, SO_3, etc). Quanto mais impermeável o revestimento melhor a proteção por barreira.

A impermeabilidade do revestimento é uma propriedade que depende das características técnicas das tintas e da espessura do mesmo. Por esta razão uns esquemas poderão ser mais eficientes que outros com relação à proteção por barreira.

7.2 Proteção por Passivação ou Inibição Anódica

Neste tipo de mecanismo, as tintas de fundo dos esquemas de pintura contêm pigmentos com características básicas ou com uma determinada solubilidade capazes de, na presença de água e oxigênio, gerarem substâncias inibidoras de corrosão[1,18,19]. Nestas condições ocorre a formação de uma camada passiva sobre a superfície do metal, impedindo assim a sua passagem para a forma iônica, isto é, que sofra corrosão. Dentre os pigmentos mais comuns pode-se destacar:

- **zarcão (Pb_3O_4):** trata-se de um pigmento com características básicas. Em tintas que contenham óleos vegetais, em especial o óleo de linhaça, este pigmento reage com os ácidos graxos, presentes na composição dos mesmos, o que conduz a formação de sabões metálicos de chumbo. Na presença de água e oxigênio, estes sabões sofrem cisão e liberam produtos inibidores de corrosão. Se o veículo fixo contiver o óleo de linhaça, os produtos liberados com melhores propriedades inibidoras são o azelato e o pelargonato de chumbo[1,8,18]. Apesar de suas

excelentes propriedades anticorrosivas, o zarcão está sendo eliminado das composições das tintas, em função de ser um pigmento bastante tóxico e, portanto, pernicioso à saúde.

- **cromato de zinco ($4ZnO.4CrO_3.K_2O.3H_2O$):** a passivação conferida por este pigmento é atribuída à sua solubilidade limitada em água, na qual ocorre a liberação do íon cromato $\left(CrO_4^{=}\right)$ que é um excelente inibidor anódico[8,18]. Uma das reações químicas, propostas para explicar o mecanismo de atuação deste pigmento, é a seguinte:

$$\begin{array}{l} 2Fe + 2\,CrO_4^{=} + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 4OH^- \\ \uparrow \qquad \uparrow \qquad \uparrow \end{array}$$

(substrato) (pigmento) (meio)

Embora sendo um pigmento anticorrosivo bastante eficiente, não é recomendável utilizar esquemas de pintura com tintas de fundo pigmentadas com cromato de zinco para proteção de estruturas metálicas expostas em condições de alta umidade relativa ou imersas em água. Sob estas condições, tais esquemas de pintura poderão apresentar, de forma prematura, empolamento osmótico do revestimento.

Um outro aspecto importante a destacar é que este pigmento é, comprovadamente, pernicioso à saúde humana. Estudos já realizados indicam que ele possui propriedades cancerígenas[2]. Por isso ele está, praticamente, abolido das formulações das tintas em geral.

- **fosfato de zinco ($Zn_3(PO_4)_2.2H_2O$):** trata-se de um pigmento atóxico e, comparado aos anteriores, é relativamente novo no campo das tintas anticorrosivas. Na realidade, o seu desenvolvimento e introdução na indústria de tintas surgiu da necessidade de se substituir o cromato de zinco e o zarcão. O seu mecanismo de passivação ou inibição ainda não está bem definido. O conceito mais aceito estabelece que em atmosferas industriais, nas quais o eletrólito possui características ácidas, o fosfato de zinco torna-se mais solúvel. A hidrólise do fosfato de zinco pode gerar a formação de ácido fosfórico, o qual reage com a superfície do aço e forma uma camada de fosfato de ferro.

- **outros pigmentos:** além dos pigmentos citados anteriormente, existem outros, menos utilizados, que também podem proteger o aço pelo mecanismo em questão. Dentre os mais importantes pode-se citar: o metaborato de bário, o plumbato de cálcio e o cromato de estrôncio.

7.3 Proteção Catódica

Apresentam este mecanismo de proteção anticorrosiva as tintas contendo pigmentos metálicos, anódicos em relação ao ferro, em teores bastante elevados na película seca, a fim de permitir um bom contato elétrico entre as partículas do pigmento e o substrato de aço. Na indústria de tintas, o zinco metálico em pó é o único pigmento capaz de proporcionar às tintas este mecanismo de proteção anticorrosiva. Tais tintas são conhecidas como "tintas ricas em zinco" (TRZ).

O termo "ricas em zinco" deve-se ao fato destas tintas possuírem elevados teores de zinco metálico na película seca, o que possibilita a obtenção de uma boa continuidade elétrica entre as partículas de zinco e o substrato (aço), bem como proporciona a proteção desejada, pois quanto maior o teor de zinco melhor a proteção anticorrosiva[20]. O teor de zinco metálico na película seca, em função do tipo de resina da tinta, pode variar de 75% a 90%.

Uma tinta rica em zinco (TRZ) pode proteger o aço pelo princípio básico da proteção catódica, bastando para isso que haja condições para o estabelecimento da pilha galvânica, ou seja, a presença de: anodo, catodo, contato elétrico, e eletrólito. No caso do aço pintado com uma tinta rica em zinco tem-se o anodo (Zn do pigmento), o catodo (Fe do substrato) e contato elétrico, uma vez que a tinta está em contato direto com o substrato. Assim, no caso da presença de um eletrólito, a TRZ protegerá o aço pelo mecanismo de proteção catódica. Isto pode ser facilmente observado quando se expõe uma chapa de aço, revestida com uma TRZ, numa câmara de névoa salina e, principalmente, com uma incisão no revestimento. Será observado que, na incisão, o aço não irá corroer, pelo menos enquanto o revestimento de zinco estiver ativo. O mesmo já não ocorre nos esquemas de proteção por barreira pois, na incisão, o aço irá sofrer corrosão e logo se observará a formação de ferrugem ao longo da mesma.

Para encerrar a discussão sobre este mecanismo de proteção anticorrosiva, é importante destacar aqui alguns comentários técnicos a respeito dos esquemas de pintura com TRZ. Como se sabe, estes esquemas são amplamente utilizados na proteção de equipamentos e de estruturas metálicas expostas em atmosferas de elevada agressividade, principalmente marinhas. Ocorre que na atmosfera nem sempre se tem a presença de um filme contínuo de eletrólito, necessário para o estabelecimento da pilha galvânica (Zn-Fe). Além disso, a tinta rica em zinco está, normalmente, coberta com as demais tintas do esquema de pintura e, isto, também é um fator que impede a formação da pilha galvânica. Diante destas colocações, as seguintes perguntas poderiam ser feitas:

a) as tintas ricas em zinco realmente conferem proteção catódica ao aço sob condições de exposição atmosférica?
b) quais as vantagens da utilização de esquemas de pintura com TRZ para a proteção de superfícies de aço expostas à atmosfera?

Estas duas perguntas serão respondidas de forma global, por se tratarem de temas correlatos, e com base não só nos aspectos teóricos mas também em função dos resultados de desempenho, obtidos ao longo dos anos, das TRZ e dos esquemas de pintura com estas tintas de fundo. Em primeiro lugar, há que se destacar que, como descrito anteriormente, as tintas ricas em zinco, adequadamente formuladas, protegem o aço pelos princípios básicos da proteção catódica. Logo, desde que haja condições para a formação da pilha Zn-Fe (anodo, catodo, contato elétrico e eletrólito) as TRZ protegerão o aço pelo mecanismo de proteção catódica.

Em se tratando de exposição à atmosfera, as TRZ também proporcionam proteção catódica ao aço, dentro de determinadas condições. Para evidenciar isto, do ponto de vista prático, vamos considerar duas chapas de aço decapadas por meio de jateamento abrasivo com grau de limpeza Sa3 (metal branco). Numa chapa aplica-se uma demão de tinta de fundo epóxi rica em zinco, com teor mínimo de 89% de zinco metálico na película seca, e com espessura de 60 μm. Na outra, uma demão de tinta de fundo epóxi pigmentada com óxido de ferro (proteção por barreira), com a mesma espessura e relação CVP/CVPC da TRZ epóxi. Se as duas chapas forem expostas numa atmosfera marinha de elevada agressividade, será observado que aquela revestida com a tinta de proteção por barreira (epóxi óxido de ferro) apresentará pontos de corrosão do aço (ferrugem) na superfície muito mais cedo que aquela revestida com a TRZ. Portanto, a TRZ, neste caso, protege o aço pelo mecanismo de proteção catódica, embora sabendo-se que, posteriormente, os produtos de corrosão do zinco passam a contribuir para a componente de barreira.

Quando a película de TRZ, exposta à atmosfera, sofre um dano mecânico, dependendo da área exposta do substrato, a corrosão do aço poderá ocorrer, no local afetado, em função de não se ter, constantemente, a presença de um filme contínuo de eletrólito na superfície, impedindo deste modo a formação da pilha de Zn-Fe. Quanto maior a área de aço exposta maior a possibilidade deste vir a apresentar corrosão vermelha (ferrugem) no local afetado. No caso de ausência de falhas na película, a proteção catódica atua devido ao fato do zinco estar intimamente ligado ao ferro. Portanto, se houver a penetração de eletrólito pelos poros da película, certamente, ele será suficiente para estabelecer a formação da pilha galvânica e neste caso o zinco passa a proteger o aço pelo mecanismo em questão. No caso da tinta de proteção por barreira (epóxi óxido de ferro), o eletrólito ao passar pelos poros da película fará com que se inicie o processo de corrosão do substrato de aço.

Quanto às vantagens dos esquemas de pintura com tintas de fundo ricas em zinco, condição em que estas encontram-se protegidas pelas demais tintas dos esquemas, na proteção anticorrosiva do aço, principalmente em atmosferas agressivas, os seguintes aspectos devem ser destacados:

- em relação aos esquemas de proteção por barreira, os esquemas de pintura com TRZ proporcionam uma melhor proteção anticorrosiva ao aço, principalmente nas regiões de falhas do revestimento. Numa atmosfera marinha, por exemplo, por melhor que seja a proteção por barreira de um esquema de pintura, o avanço de corrosão a partir de uma falha no revestimento é bastante expressivo, podendo, em alguns casos, comprometer a integridade física da estrutura ou do equipamento. Já nos esquemas de pintura com TRZ, o avanço da corrosão sob o revestimento por pintura é bastante reduzido, o que contribui de forma significativa para a preservação dos equipamentos e das estruturas, bem como para a redução dos custos de manutenção. Obviamente que a melhor resistência destes esquemas, nas regiões de falhas, deve-se à presença da TRZ. Esta propriedade é uma das grandes vantagens dos esquemas de pintura com TRZ para proteção do aço em atmosferas de elevada agressividade. A Figura 11 mostra o desempenho de dois esquemas de pintura aplicados em aço carbono, após 43 meses de exposição numa atmosfera industrial de elevada agressividade (Cubatão – Brasil)[4]. O esquema 7 possuía tinta de fundo epóxi rica em zinco enquanto que o esquema 8 uma tinta de fundo epóxi óxido de ferro curada com poliamina. Em ambos, a tinta de acabamento era poliuretano alifático. Nela pode-se notar a grande superioridade, na região da incisão, do esquema 7;

- um dos fatores que contribui para a ocorrência de falhas prematuras dos esquemas de pintura é a presença de contaminantes, principalmente salinos, sob os revestimentos[21,22,23,24]. Neste sentido, os esquemas de pintura com TRZ são muito mais tolerantes, que os de proteção por barreira, em relação ao teor de sais solúveis na superfície. Portanto, conferem ao aço muito melhor proteção anticorrosiva. Isto é muito importante, especialmente em atmosferas agressivas (ex.: marinha) em que, após a preparação da superfície, sempre há a possibilidade de haver a deposição de contaminantes salinos, que em geral não são vistos a olho nú e,

- quando um esquema de pintura com TRZ sofre um impacto mecânico, pelo fato das TRZ possuírem, em geral, baixa coesão, observa-se que sobre o substrato de aço ainda permanece uma fina camada de TRZ, a qual evita a oxidação imediata do aço

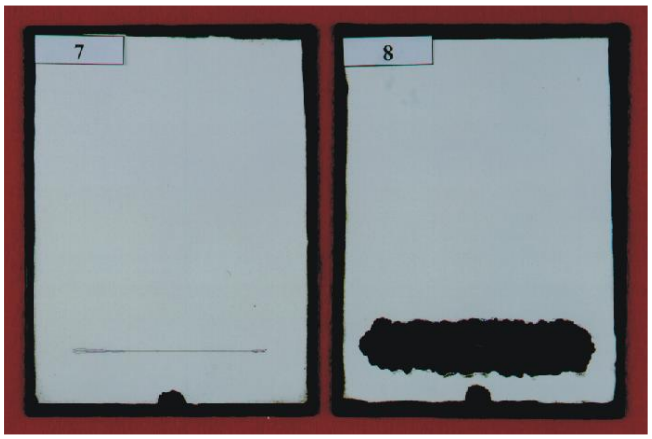


Figura 11. Desempenho à corrosão de esquemas de pintura, após 43 meses de exposição em atmosfera industrial:
(7) esquema com tinta de fundo epóxi pigmentada com zinco
(8) esquema com tinta de fundo epóxi pigmentada com óxido de ferro vermelho

8 ALGUNS PIGMENTOS IMPORTANTES UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE TINTAS

Os pigmentos utilizados na fabricação de tintas podem ser de natureza orgânica ou inorgânica. A quantidade de pigmentos disponíveis no mercado e existentes dentro de uma indústria de tintas, para atender às propriedades desejadas dos revestimentos, é muito grande. Não é objeto deste capítulo abordar as propriedades técnicas de todos os pigmentos, pois estas podem ser obtidas em literatura específica[25,26]. O que se pretende aqui é abordar as características técnicas de alguns pigmentos importantes utilizados na fabricação de tintas anticorrosivas.

8.1 Dióxido de Titânio (TiO_2)

Dentre os pigmentos brancos, o dióxido de titânio é, sem dúvida alguma, o mais utilizado, pela indústria, na fabricação de tintas de cor branca e daquelas de tons claros em geral. Possui elevado poder de cobertura ou opacidade, quando comparado a outros pigmentos brancos, decorrente do seu alto índice de refração e do tamanho médio das partículas ($\cong 0{,}3\ \mu m$)[25,26]. Além disso, possui excelente resistência química exceto aos ácidos sulfúrico e fluorídrico concentrados.

O dióxido de titânio pode ser encontrado sob duas formas de estrutura cristalina: rutilo e anatásio. O rutilo é o mais utilizado na fabricação de tintas pois possui inúmeras vantagens em relação ao anatásio, como índice de refração mais alto (rutilo = 2,71; anatásio = 2,55)[25,26], o que lhe confere maior opacidade ou poder de cobertura (30 – 40% superior), e melhor resistência à radiação solar.

8.2 Alumínio

Dentre os pigmentos metálicos, o alumínio é um dos mais utilizados na fabricação de tintas, principalmente daquelas destinadas à proteção anticorrosiva de superfícies metálicas. Possui altíssimo poder de cobertura e a sua cor é bem característica do metal. Uma das propriedades mais importantes do alumínio é o formato lamelar (em forma de placas) das partículas (Figura 12).

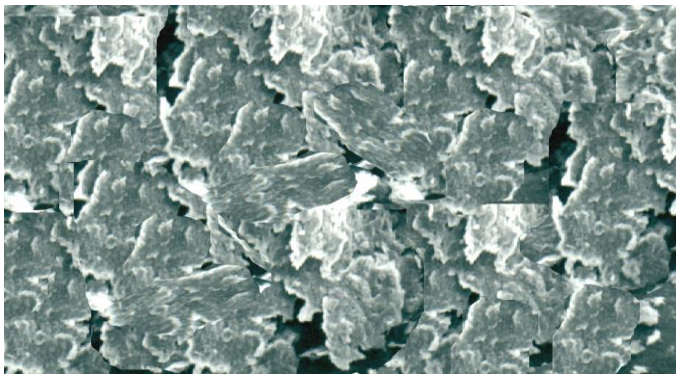


Figura 12. Aspecto lamelar das partículas do pigmento de alumínio (700x)

No que diz respeito ao aspecto de proteção anticorrosiva, os pigmentos com estrutura lamelar conferem à película de tinta ou aos revestimentos por pintura uma maior resistência à penetração de umidade e, portanto, contribuem para melhorar a proteção anticorrosiva por barreira. A Figura 13 mostra, de forma esquemática, duas películas de tinta com e sem a presença de pigmentos lamelares. Como pode ser observado, no caso daquela com pigmentos lamelares, a água terá que percorrer um caminho muito maior para atingir o substrato, em relação àquela com pigmentos não lamelares. Em outras palavras, a estrutura lamelar do pigmento dificulta o acesso do eletrólito ao substrato.

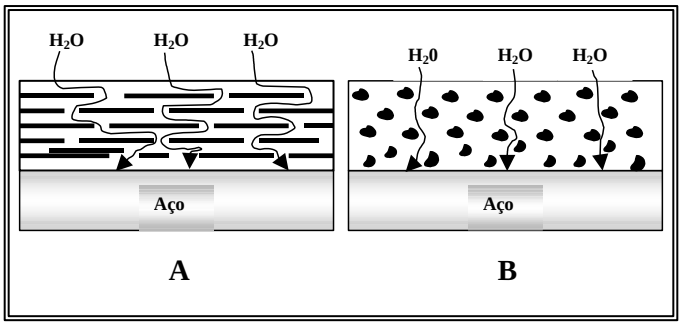


Figura 13. Representação esquemática de revestimentos com (A) e sem (B) pigmentos lamelares

As tintas epóxi "mastic" alumínio, indicadas para a proteção de superfícies ferrosas preparadas por meio de ferramentas mecânicas e/ou manuais, podem ser consideradas como exemplos típicos onde a presença deste pigmento é bastante importante. A boa aderência ao substrato proporcionada pelas resinas epoxídicas e as propriedades de proteção por barreira do alumínio fazem com que as referidas tintas sejam tolerantes a superfícies ferrosas preparadas pelos processos de limpeza indicados anteriormente.

Existem, basicamente, dois tipos de alumínio: com folheamento ("leafing") e sem folheamento ("non-leafing"). As partículas do primeiro recebem, na fabricação, um tratamento superficial que faz com que, na película, elas fiquem, preferencialmente, paralelas ao substrato e mais próximas à superfície. Desta forma tem-se uma película com aspecto metálico mais pronunciado. No caso das partículas do segundo (sem folheamento), estas ficam desordenadas dentro da película. Cada um deles tem o seu campo de aplicação bem definido. Por exemplo, nas tintas de acabamento lisas, o tipo "leafing" é o mais utilizado. No caso de tintas intermediárias, o "non-leafing" é mais indicado, embora também se possa utilizar uma mistura dos dois.

8.3 Óxidos de Ferro

Os pigmentos de óxidos de ferro são largamente utilizados pelas indústrias de tintas. A maioria deles são de origem mineral, sendo que alguns deles podem ser obtidos por processos industriais (óxidos de ferro sintéticos). A seguir, apresentam-se, resumidamente, as características técnicas dos tipos mais comuns utilizados na fabricação de tintas.

8.3.1 Óxido de ferro vermelho (Fe_2O_3)

No campo das tintas anticorrosivas, é um dos pigmentos mais utilizados, principalmente, na fabricação de tintas de fundo (“primers”) e intermediária. Possui uma cor avermelhada bem característica do óxido, além de excelente poder de cobertura ou opacidade. Também apresenta resistência química bastante satisfatória e um custo relativamente baixo, se comparado ao de outros pigmentos opacificantes. Estes fatores técnicos e econômicos justificam, plenamente, a sua grande utilização na fabricação de tintas.

Apesar de ser um pigmento bastante utilizado na fabricação de tintas de fundo (“primers”), o óxido de ferro vermelho não é considerado anticorrosivo, pelo fato do seu mecanismo de proteção ser somente por barreira.

8.3.2 Óxido de ferro micáceo

O óxido de ferro micáceo também possui a fórmula química Fe_2O_3. Entretanto, ele difere do óxido anterior em vários aspectos. Trata-se de um óxido cujas partículas têm formato lamelar, ou seja, em forma de placas. O termo micáceo, inclusive, é utilizado para indicar a sua semelhança com a mica no que diz respeito à estrutura das partículas. Além disso, possui cor cinza chumbo e com aspecto cintilante. É um pigmento bastante utilizado na fabricação de tintas anticorrosivas, principalmente das intermediárias.

A estrutura lamelar das partículas, a exemplo do que já foi descrito no caso do alumínio, é uma propriedade bastante importante, em tintas anticorrosivas, pois confere ao revestimento uma melhor resistência à penetração de eletrólito. Uma outra característica importante deste pigmento é que ele contribui para melhorar a aderência mecânica entre as demãos de tintas pois, dependendo da concentração utilizada, a película pode apresentar uma certa rugosidade superficial. A Figura 14 mostra o aspecto lamelar das partículas de um óxido de ferro micáceo.

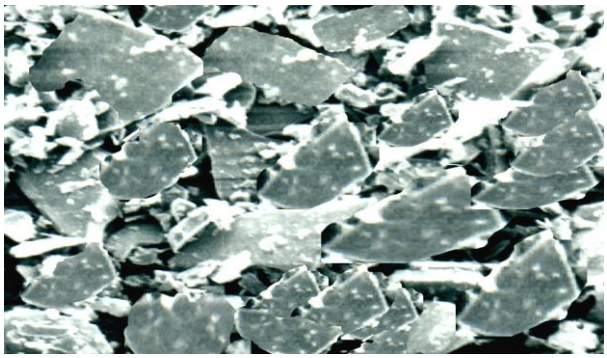


Figura 14. Aspecto lamelar das partículas de óxido de ferro micáceo (400x)

8.3.3 Óxidos de ferro preto e amarelo

Os óxidos de ferro preto (Fe_3O_4) e amarelo ($Fe_2O_3xH_2O$) são utilizados como pigmentos opacificantes-coloridos nas composições das tintas, visando a obtenção de determinadas cores.

8.3.4 Zinco em pó

O pó de zinco (Zn^{o}), a exemplo do alumínio, é um dos pigmentos mais utilizados na fabricação de tintas anticorrosivas. Trata-se de um pigmento metálico anódico em relação ao ferro e, em função de suas excelentes propriedades anticorrosivas, é utilizado na fabricação das chamadas "tintas de fundo ricas em zinco", as quais podem proteger o aço, na presença de um eletrólito, pelos princípios básicos da proteção catódica. Este pigmento é considerado anticorrosivo, possui cor cinza e uma massa específica bastante alta (aprox. 7,1 g/cm^3).

8.3.5 Zarcão

O zarcão (Pb_3O_4 ou $2PbO.PbO_2$) é um dos pigmentos anticorrosivos mais antigos e eficientes, dentre aqueles utilizados pela indústria de tintas. Trata-se de um pigmento que, na presença de ácidos graxos de óleos vegetais, em especial o óleo de linhaça, confere proteção anticorrosiva ao aço pelo mecanismo de passivação ou inibição anódica[1,8,18]. Possui cor laranja e uma massa específica bastante alta ($\cong$8,1 g/cm^3). Apesar das suas excelentes propriedades anticorrosivas, o zarcão está sendo abandonado na fabricação de tintas, em função de ser um pigmento tóxico e bastante pernicioso à saúde.

8.3.6 Cromatos de zinco

O cromato de zinco ($4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$) é um dos pigmentos mais eficientes na proteção anticorrosiva do aço. O mecanismo básico de proteção é o de passivação ou inibição anódica, devido à sua solubilidade limitada em água (1,1 $gCrO_3/\ell$), da qual resulta a liberação do íon cromato ($CrO_4^{=}$), que é um excelente inibidor anódico.

O tetroxicromato de zinco ($Zn_5CrO_{12}H_8$), possui solubilidade menor que o anterior e é mais utilizado na fabricação das tintas chamadas "wash-primers", que atuam como condicionadoras de aderência em superfícies de aço galvanizado e de alumínio.

Os cromatos de zinco possuem uma coloração amarela e, apesar de suas excelentes propriedades anticorrosivas, estão, praticamente, fora de uso na fabricação de tintas por serem materiais extremamente nocivos à saúde humana.

8.3.7 Fosfato de zinco

O fosfato de zinco ($Zn_3(PO_4)_2.2H_2O$) é um pigmento anticorrosivo atóxico relativamente novo na indústria de tintas. O seu desenvolvimento foi substancialmente influenciado pela necessidade de substituição dos pigmentos tóxicos como os cromatos de zinco e o zarcão. O seu mecanismo de proteção anticorrosiva é o de passivação ou inibição anódica. É importante destacar que as empresas de pigmentos esforçaram-se e vêm se esforçando ainda mais no sentido de melhorar a eficiência anticorrosiva do fosfato de zinco. Como resultado, já existem no mercado fosfatos de zincos modificados capazes de proporcionarem às tintas boas propriedades anticorrosivas.

O fosfato de zinco é um pó branco que não possui opacidade. Portanto, nas composições das tintas ele sempre estará associado a pigmentos opacificantes, como óxido de ferro vermelho, dióxido de titânio, etc.

8.3.8 Cargas

As cargas são pigmentos, como descrito em ítens anteriores, que não conferem cor e nem opacidade às tintas e são utilizados por razões técnicas e/ou econômicas. A maioria das cargas são produtos de origem mineral, embora alguns tipos sejam obtidos sinteticamente através de processos industriais. As principais

cargas utilizadas na indústria de tintas estão, de forma resumida, apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Principais cargas utilizadas na fabricação de tintas

Nome	Componente Principal	Fórmula química aproximada
Barita	Sulfato de bário	$BaSO_4$
Talco	Silicato de magnésio	$3MgO.4SiO_2.H_2O$
Caulim	Silicato de alumínio	$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$
Agalmatolito	Silicato de alumínio + silicato de alumínio e potássio	$Al_2O_3.4SiO_2.H_2O$ + $K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$
Calcita (*)	Carbonato de cálcio	$CaCO_3$
Dolomita (*)	Carbonato duplo de cálcio e magnésio	$CaCO_3.MgCO_3$
Quartzo	Sílica	SiO_2
Mica(**)	Silicato de alumínio e potássio	$3Al_2O_3.K_2O.6SiO_2.2H_2O$

(*) São mais utilizadas na fabricação de tintas latex e de produtos correlatos para a construção civil.

(**) Possui estrutura lamelar.

9 FATORES IMPORTANTES NO DESEMPENHO À CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS POR PINTURA

É fato por demais conhecido que a durabilidade da proteção anticorrosiva proporcionada pelos revestimentos por pintura depende de uma série de fatores, como por exemplo do projeto das estruturas e dos equipamentos, da especificação dos esquemas de pintura, da preparação de superfície, da aplicação das tintas e da qualidade dos produtos utilizados. Além destes, a realização dos serviços de manutenção na pintura, quando necessária e na época adequada, também é um fator bastante importante para aumentar o tempo de vida útil da proteção anticorrosiva. Nos ítens a seguir, apresentam-se alguns dos fatores mais importantes que influenciam no desempenho à corrosão dos esquemas de pintura.

9.1 Aspectos Relacionados à Construção e ao Projeto das Estruturas e dos Equipamentos

É importante que na fase de projeto das estruturas e dos equipamentos sejam tomados alguns cuidados com o objetivo de maximizar a durabilidade da proteção

anticorrosiva proporcionada pelos revestimentos por pintura. Também é importante destacar que um projeto bem elaborado pode, sem dúvida alguma, proporcionar uma redução no custo global da proteção anticorrosiva, em função de se poder especificar esquemas de pintura mais econômicos. A seguir, apresentam-se alguns aspectos importantes relacionados ao tema em questão.

9.1.1 Prever condições de acesso para inspeção e manutenção dos revestimentos por pintura

A falta destas condições, certamente, acarretará sérios problemas na preparação de superfície e na aplicação das tintas, os quais, por sua vez, poderão conduzir ao aparecimento de falhas prematuras no sistema de proteção anticorrosiva. Como conseqüência, irão contribuir para a redução da vida útil dos equipamentos e das estruturas metálicas e aumentar substancialmente os custos de manutenção.

9.1.2 Evitar a presença de locais que permitam a estagnação de água

A estagnação de água num equipamento ou numa estrutura é sempre indesejável pois ela gera uma condição mais agressiva para os revestimentos por pintura. Com isso, o tempo de vida útil do revestimento é reduzido e, além disso, elevam-se os custos da proteção pois, nestes locais de estagnação, os esquemas de pintura terão que ser resistentes à agressividade atmosférica e a condições de imersão.

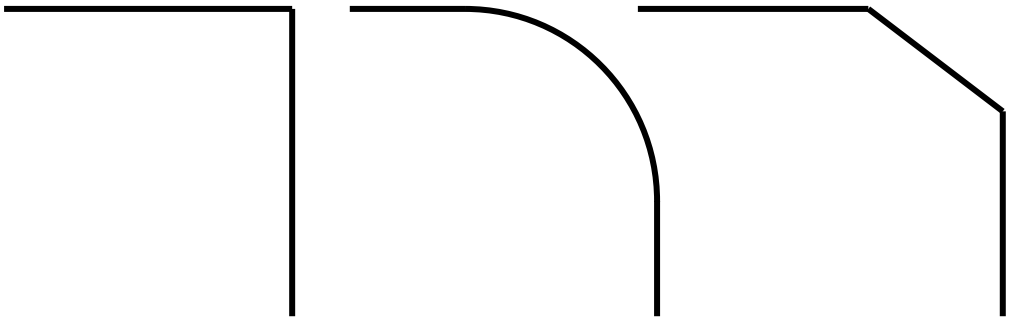
9.1.3 Evitar a presença de frestas

No campo da proteção anticorrosiva, as frestas são pontos bastante críticos para a ocorrência de corrosão. Além de possibilitarem a retenção de eletrólito, o que gera uma condição mais agressiva, elas podem dar origem à formação de pilhas de aeração diferencial. Também são locais de difícil acesso para execução, inspeção e manutenção dos serviços de pintura, uma vez que não permitem que se faça uma boa preparação de superfície e uma aplicação adequada das tintas. Como conseqüência, os riscos de insucesso na pintura são grandes.

9.1.4 Evitar ou tratar adequadamente os cantos vivos

É amplamente sabido que os cantos vivos (quinas) das estruturas são locais críticos para o aparecimento prematuro de corrosão. Isto deve-se, basicamente, à dificuldade de se aplicar, nestes locais, a mesma espessura de tinta que é aplicada nas demais áreas planas. Para minimizar estes problemas é recomendável arredondar ou

"quebrar" os cantos vivos. O arredondamento é a forma mais desejável. Entretanto, esta operação nem sempre é economicamente viável. Atualmente, é bastante aceita a simples "quebra" dos cantos. A seguir, mostram-se, de forma ilustrativa as três condições mencionadas.



A) Canto vivo (condição não desejável) **B) Canto arredondado (condição desejável)** **C) Canto "quebrado" (condição aceitável)**

9.1.5 Prever cordões de solda bem acabados

Os cordões de solda e as regiões adjacentes são locais críticos para o aparecimento prematuro de corrosão. Portanto, devem ser tratados e revestidos adequadamente, a fim de se obter do esquema de pintura o desempenho esperado. Neste sentido, as seguintes medidas devem ser tomadas:

- os cordões de solda devem ser contínuos, bem acabados e livres de porosidades e reentrâncias;
- os respingos de solda, bem como os resíduos de escória do revestimento do eletrodo, devem ser completamente removidos da superfície e,
- nos cordões de solda e nas áreas adjacentes, deve-se aplicar, preferencialmente por meio de trincha, uma demão adicional de cada uma das tintas do esquema de pintura (demão de reforço).

9.1.6 Evitar contato de metais de potenciais diferentes

Uma das medidas para evitar a corrosão consiste em impedir o contato entre dois metais de potenciais diferentes pois, na presença de um eletrólito, os mesmos darão origem à formação de uma pilha eletroquímica, na qual o anodo sofrerá corrosão e o catodo ficará protegido. No caso dos revestimentos por pintura isto é importante pois, no caso de haver condições para a formação da pilha eletroquímica, o revestimento não será suficiente para impedir a corrosão do aço, supondo que este

esteja em contato com um metal catódico em relação a ele, como por exemplo o cobre. Quando for inevitável a existência de grande diferença de potencial recomenda-se colocar, nos pontos de conexão, gaxetas, “niples” ou arruelas não-metálicas, que agirão como isolantes[8].

9.2 Preparação da Superfície

A preparação da superfície é, sem dúvida alguma, um dos fatores mais importantes para que um esquema de pintura apresente o desempenho esperado. Esta etapa visa, basicamente, remover os contaminantes da superfície (carepa de laminação, produtos de corrosão, sais, óleos, graxas, tintas velhas, etc.) e criar condições que proporcionem aderência satisfatória aos esquemas de pintura.

A presença de sais na superfície, sendo os mais comuns os cloretos e os sulfatos, contribui de forma substancial para a rápida degradação dos revestimentos por pintura[21,24]. Estes sais, em sua maioria higroscópicos, aumentam a taxa de absorção de umidade da atmosfera, facilitando assim a ocorrência de várias reações químicas ou eletroquímicas na interface metal/revestimento. Como conseqüência, o aparecimento de falhas prematuras no revestimento é, praticamente, inevitável. As falhas mais comuns são: empolamento da pintura, corrosão do substrato e perda de aderência do revestimento.

A presença de óleos, graxas e de outros materiais gordurosos não só prejudica a aderência do revestimento por pintura como pode acarretar o aparecimento de defeitos graves no mesmo, como por exemplo crateras e porosidades.

Como pode ser observado, a preparação de superfície é uma etapa que deve ser executada com bastante cuidado, para se obter o grau de limpeza desejado. Caso contrário, a durabilidade dos revestimentos por pintura será reduzida drasticamente. Uma grande parte das falhas prematuras em revestimentos por pintura são decorrentes de problemas ocorridos na preparação da superfície.

Os serviços de preparação de superfícies de aço, para posterior aplicação de esquemas de pintura, são realizados de modo a atender aos requisitos técnicos estabelecidos em normas que tratam deste tema. Neste sentido, as normas SIS 055900-1967[13], ISO 8501[27], ISO 8504[28] e SSPC são as mais utilizadas em nível mundial. Os graus de limpeza estabelecidos nestas normas são equivalentes entre si, diferindo apenas, em alguns casos, na nomenclatura. A seguir, será feita uma descrição básica dos principais métodos de preparação de superfície para posterior aplicação de esquemas de pintura. Antes disso, é importante descrever os graus de oxidação ou graus de intemperismo inicial em que uma superfície ferrosa se pode

encontrar antes da limpeza. De acordo com a classificação das normas citadas anteriormente, o aço não revestido pode encontrar-se em quatro graus de oxidação ou de intemperismo, a saber:

- **grau A:** a superfície encontra-se com carepa de laminação intacta e aderente, com pouca ou nenhuma corrosão;
- **grau B:** a superfície encontra-se num estágio em que uma parte da carepa de laminação se desprendeu, devido à corrosão do aço, enquanto que a outra continua intacta;
- **grau C:** este grau de oxidação corresponde a uma condição em que toda a carepa de laminação foi eliminada da superfície, devido à corrosão do aço. A superfície apresenta uma camada de corrosão bastante uniforme e, no máximo, com poucos alvéolos e,
- **grau D:** corresponde a uma condição em que toda a carepa de laminação foi eliminada da superfície devido à corrosão do aço. Entretanto, neste caso, a superfície encontra-se com corrosão severa do aço e com a presença de grande quantidade de alvéolos.

9.2.1 Preparação por meio de limpeza com solventes

Na maioria dos casos, a limpeza por meio de solventes é apenas uma das etapas do processo de preparação de superfície, para posterior aplicação dos revestimentos por pintura. No caso, por exemplo, de superfícies ferrosas oxidadas, após a limpeza com solventes faz-se a remoção dos produtos de corrosão por meio de métodos adequados (ex.: jateamento abrasivo). Em alguns casos bastante específicos ela pode se constituir na etapa principal de preparação de superfície, ou seja, após a sua execução aplica-se o esquema de pintura.

A limpeza por meio de solventes é uma etapa importante pois ela visa remover da superfície contaminantes oleosos, sais, terra, escória de solda, etc. Desta forma, evita-se, no caso de óleos ou graxas, a contaminação das ferramentas de limpeza, dos abrasivos, o aparecimento de defeitos na pintura e, além disso, reduz-se o risco de problemas de aderência dos revestimentos.

A norma SSPC-SP1[29] é bastante abrangente a respeito deste tema pois ela trata não só da remoção de contaminantes como óleos ou graxas mas também de outros materiais presentes na superfície (ex.: sais e respingos de solda).

Dentre os produtos mais utilizados na limpeza pode-se citar: solventes orgânicos, detergentes, soluções alcalinas, vapor e água doce. A escolha dos produtos mais adequados é função do tipo e do grau de contaminação da superfície, das

dimensões dos equipamentos ou estruturas, da complexibilidade geométrica, das condições de acesso e da viabilidade operacional de execução. Contudo, é importante destacar que a utilização de detergentes ou de quaisquer produtos químicos com pH ácido ou alcalino requer uma lavagem final com água limpa para a neutralização da superfície. Caso contrário, se permanecerem resíduos ácidos ou alcalinos na superfície, o revestimento não proporcionará o desempenho esperado.

9.2.2 Preparação por meio de jateamento abrasivo

Dentre os diversos métodos de limpeza de superfície por ação mecânica, o jateamento abrasivo é, sem dúvida alguma, um dos mais eficientes, tanto na remoção de contaminantes como na formação de um perfil de ancoragem adequado para a aderência dos esquemas de pintura ao substrato metálico, conforme ilustrado na Figura 15. Apesar de sua grande eficiência, a limpeza prévia da superfície por meio de solventes é necessária antes da execução do jateamento abrasivo, a qual tem como objetivo evitar a contaminação do abrasivo e da superfície.

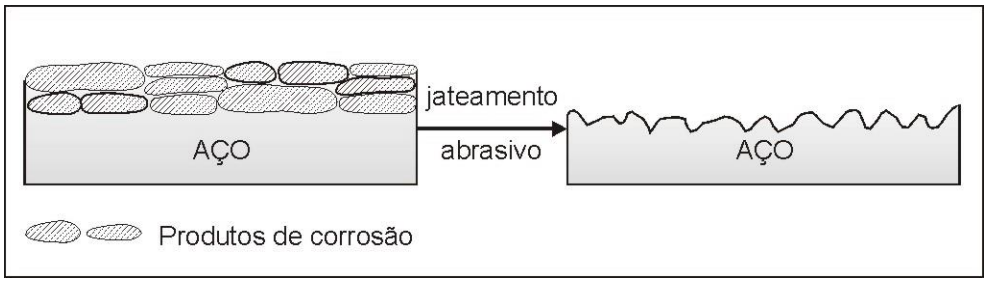


Figura 15. Representação esquemática da eficiência do jateamento abrasivo.

O processo de jateamento consiste, basicamente, em se fazer colidir, com a superfície a ser limpa, partículas de abrasivo a alta velocidade. A projeção pode ser feita através de ar comprimido ou por meio de força centrífuga. Na maioria dos serviços de pintura, a projeção através de ar comprimido é a forma mais utilizada. Dentre os abrasivos utilizados nos processos de jateamento pode-se citar a areia, a granalha de aço, a escória de cobre, o óxido de alumínio e a bauxita sinterizada. A seleção do abrasivo vai depender de uma série de fatores, como: tipo e local do serviço a ser executado, condições operacionais, tipo do equipamento de jateamento, grau de limpeza a ser obtido e legislação ambiental. Dos abrasivos citados, é importante destacar que o jateamento com areia seca tem sofrido, em nível mundial, severas restrições, sendo inclusive proibido em muitos países. Isto porque o pó gerado pela fragmentação da areia, cujo constituinte básico é a sílica cristalina (SiO_2),

quando inalado, ocasiona o aparecimento de uma doença letal conhecida como silicose.

No processo de jateamento abrasivo, vários fatores têm que ser controlados, em termos qualitativos e quantitativos, a fim de se obter o grau de limpeza desejado. Caso contrário, corre-se o risco de se ter uma superfície aparentemente limpa porém contaminada. Dentre os fatores mais importantes pode-se citar:

- **qualidade do ar comprimido:** o ar comprimido deve ser limpo e seco (isento de umidade e de óleo). A presença destes contaminantes na superfície pode ocasionar problemas sérios de aderência da pintura, empolamento do revestimento, corrosão do substrato, etc.;

- **qualidade e características técnicas dos abrasivos:** a qualidade dos abrasivos é um fator extremamente importante para se obter o grau de limpeza e o perfil de rugosidade desejados. Neste sentido, os fatores mais importantes, e que devem ser monitorados, são:

    - granulometria: trata-se de uma propriedade importante para se obter o perfil de rugosidade desejado;

    - salinidade: os abrasivos devem estar isentos de sais ou em níveis que atendam às normas vigentes. A presença de sais no abrasivo contaminará a superfície, o que reduzirá substancialmente a vida útil dos revestimentos por pintura, bem como contribuirá para o aparecimento prematuro de corrosão do substrato;

    - pH: abrasivos com pH ácido ou alcalino devem ser rejeitados, pois contaminarão a superfície metálica e contribuirão para a degradação do revestimento por pintura e,

    - dureza, formato das partículas e pureza dos abrasivos: são propriedades técnicas que influenciam diretamente no grau de limpeza e na altura do perfil de rugosidade da superfície.

Com relação aos graus de limpeza obtidos pelo processo de jateamento abrasivo, estes são, normalmente, avaliados com base nos padrões das normas técnicas que tratam deste tema, como por exemplo a SIS 055900-1967, a ISO 8501 e a SSPC. Estas normas prevêm quatro padrões de limpeza para superfícies de aço preparadas por meio de jateamento abrasivo. Na Tabela 5 apresenta-se a equivalência

dos padrões de limpeza das três normas citadas e, em seguida, a descrição dos mesmos.

Tabela 5. Padrões de limpeza de superfícies de aço preparadas por meio de jateamento abrasivo

Descrição	Nomenclatura		
	SIS 055900-1967	SSPC	ISO 8501
Jateamento ligeiro	Sa 1	SP-7	Sa 1
Jateamento comercial	Sa 2	SP-6	Sa 2
Jateamento ao metal quase branco	Sa 2 1/2	SP-10	Sa 2 1/2
Jateamento ao metal branco	Sa 3	SP-5	Sa 3

- **jateamento ligeiro (Sa1):** este grau de limpeza prevê a remoção da carepa de laminação solta, ou não aderente, produtos de corrosão e partículas estranhas não aderentes. O aspecto final deverá estar em conformidade com os padrões Sa1. Desta forma, em função do grau de oxidação inicial da superfície, os padrões de limpeza são os seguintes: BSa1; CSa1 e DSa1. Portanto, o jateamento ligeiro não é indicado para superfícies com grau de oxidação inicial A (carepa de laminação intacta com pouca ou nenhuma corrosão).

- **jateamento comercial (Sa2):** este grau de limpeza prevê a remoção de quase toda a carepa de laminação, produtos de corrosão e outras partículas estranhas. O aspecto final da superfície deverá estar em conformidade com os padrões Sa2. Desta forma, em função do grau de oxidação inicial da superfície, os padrões de limpeza são os seguintes: BSa2; CSa2 e DSa2. O jateamento comercial não é indicado para superfícies com grau de oxidação inicial A (carepa de laminação intacta com pouca ou nenhuma corrosão).

- **jateamento ao metal quase branco (Sa2½):** este grau de limpeza prevê a remoção da carepa de laminação, produtos de corrosão e outras partículas da superfície. Neste padrão de limpeza admite-se somente leves sombras na superfície. O aspecto final da superfície deverá estar em conformidade com os padrões Sa2½. Desta forma, em função do grau de oxidação inicial da superfície, os padrões de limpeza são os seguintes: ASa2½; BSa2½; CSa2½ e DSa2½.

- **jateamento ao metal branco (Sa3):** este grau de limpeza prevê a remoção completa (100%) de todos os contaminantes da superfície (carepa de laminação, produtos de corrosão e outras partículas estranhas). O aspecto final da superfície deverá estar em conformidade com os padrões fotográficos Sa3. Desta forma, em

função do grau de oxidação inicial da superfície, os padrões de limpeza são os seguintes: ASa3; BSa3; CSa3 e DSa3.

Com relação aos padrões de limpeza citados, é importante destacar que a cor do abrasivo influencia na coloração final da superfície. Portanto, para um mesmo grau de limpeza, as superfícies podem apresentar diferenças na coloração final em função do tipo de abrasivo utilizado. Por isso, recomenda-se utilizar, na avaliação do grau de limpeza, sempre que possível, os padrões referentes ao abrasivo em questão.

Como já descrito anteriormente, o processo de jateamento abrasivo com areia seca tem sofrido severas restrições em nível mundial, devido aos efeitos perniciosos à saúde. Para se utilizar a areia como abrasivo, outros métodos de jateamento têm sido utilizados, como por exemplo:

- **jateamento abrasivo com areia + injeção de água:** neste método, o abrasivo (areia) recebe, pouco antes do bico de jateamento, água sob pressão em forma de "esguicho", em quantidade suficiente para molhar as partículas, o que reduz substancialmente a formação de pó durante a operação de limpeza. Esta é uma das principais vantagens do processo. Uma outra vantagem é que, como se utiliza água no processo, ele é mais eficiente que o jateamento seco, no que diz respeito à remoção de sais solúveis da superfície.

  É comum observar-se, quase que instantaneamente, após a lavagem e secagem da superfície, uma leve oxidação do aço ("flash rusting") em forma de manchas amarelas. Isto pode ser evitado utilizando-se inibidores de corrosão na água, como por exemplo o nitrito de sódio. Neste caso, a superfície deverá ser submetida a um processo de lavagem final com água, com o objetivo de eliminar da mesma os resíduos do inibidor de corrosão utilizado. Caso contrário, sob condições de imersão ou de alta umidade, o revestimento poderá apresentar empolamento em curto espaço de tempo. Atualmente, a tendência é não utilizar inibidores na água, uma vez que já existem tintas tolerantes às condições de preparação de superfícies sem o uso dos mesmos. Além disso, uma das medidas que vem sendo adotada com sucesso é fazer o escovamento manual das áreas com "flash rusting", para a retirada dos produtos de corrosão não aderentes, antes da aplicação da tinta de fundo.

- **jato de água a alta pressão + abrasivo:** neste processo utiliza-se água a alta pressão [> 15 MPa (≅ 2.180 psi)], com uma pequena quantidade de abrasivo (areia). Trata-se de um processo em que não se tem a formação de pó e, além disso, ajuda na remoção de sais solúveis da superfície. Quanto ao "flash rusting",

também são válidas, neste caso, as considerações feitas anteriormente, no caso do jateamento abrasivo com areia + injeção de água.

9.2.3 Preparação por meio de hidrojateamento

A preparação de superfície por meio de hidrojateamento é um processo em que a remoção dos contaminantes é feita utilizando-se água a altas pressões. De acordo com a norma SSPC-SP 12/NACE No. 5[30], o hidrojateamento pode ser classificado em:

- **hidrojateamento a alta pressão:** neste caso, a pressão pode variar de 34 MPa a 170 MPa (10.000 psi a 25.000 psi) e,
- **hidrojateamento a hiperalta pressão:** esta classificação é usada para pressões acima de 170 MPa (25.000 psi). Atualmente, já existem equipamentos capazes de operar com pressões até 276 MPa (40.000 psi).

Para pressões inferiores a 34 MPa (5.000 psi), a referida norma denomina o processo como limpeza com água a baixa pressão e entre 34 MPa e 70 MPa (5.000 psi a 10.000 psi) como limpeza com água a alta pressão.

O hidrojateamento é um método de preparação de superfície bastante utilizado no campo da pintura anticorrosiva e possui, dentre outras, as seguintes características técnicas:

- é eficiente na remoção de contaminantes da superfície, em especial os sais solúveis que são, em muitos casos, os responsáveis diretos pela degradação dos revestimentos e corrosão do substrato;
- não gera pó durante a operação de limpeza e nem produz faíscas;
- não é nocivo ao meio ambiente, o que é importante sob o ponto de vista de impacto ambiental, e nem prejudicial à saúde e,
- não confere rugosidade à superfície e esta é uma desvantagem do processo. Portanto, é recomendado para os casos em que a superfície já possua um perfil de rugosidade, como por exemplo aquele oriundo de processos anteriores de jateamento.

Com relação aos graus de limpeza obtidos pelo processo de hidrojateamento (“water jetting” – WJ), estes podem ser avaliados de acordo com os critérios estabelecidos na norma SSPC-SP12/NACE No. 5[30]. Nesta norma são previstos quatro graus de limpeza para avaliação dos contaminantes visíveis e três para os contaminantes químicos invisíveis, que em geral são sais. Os padrões de limpeza previstos na referida norma, em termos de contaminantes visíveis, são os seguintes:

- **WJ-1:** a superfície deve estar livre de todos os produtos de corrosão previamente existentes, de carepa de laminação, de revestimentos e de materiais estranhos. Além disso, deve possuir aspecto metálico fosco;

- **WJ-2:** a superfície deve apresentar aspecto metálico fosco com, pelo menos, 95% de sua área livre dos resíduos visíveis previamente existentes. O restante da superfície (5%) poderá apresentar apenas manchas suaves, distribuídas aleatoriamente, de oxidação, revestimentos ou materiais estranhos;

- **WJ-3:** a superfície deve apresentar aspecto metálico fosco com, pelo menos, dois terços livre de resíduos visíveis (exceto carepa de laminação), sendo que o restante da mesma (um terço) poderá apresentar-se apenas com manchas suaves, distribuídas aleatoriamente, de produtos de corrosão previamente existentes, de revestimentos ou de materiais estranhos;

- **WJ-4:** este padrão corresponde a uma situação em que apenas os resíduos (produtos de corrosão, carepa de laminação e revestimentos) não aderentes ou soltos são removidos da superfície.

Com relação à limpeza de superfície, no que diz respeito aos contaminantes invisíveis, a norma contém três padrões (SC-1, SC-2 e SC-3), os quais são definidos em função dos teores de cloreto, de sulfato e do íon ferroso (Fe^{++}), conforme descrição a seguir:

- SC-1: a superfície deve estar isenta de contaminantes.

- SC-2: a superfície não deverá conter mais do que: 7 $\mu g/cm^2$ de cloreto (Cl^-); 10 $\mu g/cm^2$ do íon ferroso (Fe^{++}) e 17 $\mu g/cm^2$ de sulfato $\left(SO_4^=\right)$.

- SC-3: os teores de cloreto e de sulfato na superfície não deverão ser superiores a 50 $\mu g/cm^2$.

Portanto, de acordo com a norma em questão, a especificação do grau de limpeza deve ser feita considerando os contaminantes visíveis e invisíveis, como por exemplo: SSPC/NACE WJ-2/SC-1 e SSPC/NACE WJ-3/SC-2.

Na norma SSPC-VIS 4 (I)/NACE No. 7[31] encontram-se padrões fotográficos de limpeza de superfícies de aço preparadas por meio de hidrojateamento. Os mesmos abrangem os padrões de limpeza WJ-2 e WJ-3 executados em chapas de aço com graus de corrosão C e D, bem como os graus de "flash rusting" (L = leve; M = moderado; H = intenso).

9.2.4 Preparação por meio de ferramentas mecânicas e/ou manuais

No campo da pintura industrial, principalmente na de manutenção, a preparação de superfícies metálicas por meio de ferramentas mecânicas e/ou manuais é indicada para os casos em que não for possível a utilização do jateamento abrasivo, como por exemplo devido à proximidade de motores, painéis elétricos e outros equipamentos que possam ser prejudicados pelo pó do abrasivo ou até mesmo pela sua deposição durante a operação de limpeza.

Dentre as ferramentas manuais mais utilizadas pode-se citar: lixas, escovas de aço, raspadeiras e martelos de impacto. Com relação às ferramentas mecânicas, as pistolas de agulha e as escovas de aço e as lixadeiras rotativas estão dentre as mais utilizadas no tratamento de superfícies de aço para posterior aplicação de revestimentos por pintura. A Figura 16 mostra algumas das ferramentas manuais (A) e mecânicas (B) mais comumente e utilizadas no tratamento de superfícies de aço.

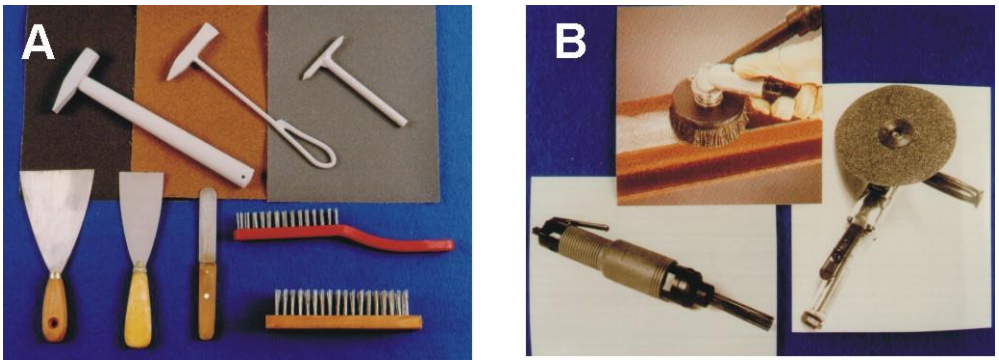


Figura 16. Ferramentas manuais (A) e mecânicas (B) utilizadas na preparação de superfícies de aço

Os padrões de limpeza de superfícies de aço, estabelecidos pelas normas SIS 055900-1967 e ISO 8501, são o St2 e o St3, os quais correspondem, respectivamente, aos padrões SP-2 e SP-3 da norma SSPC. A seguir, apresenta-se a descrição básica dos padrões de limpeza citados. Como pode ser observado, este método de preparação de superfície não se aplica a superfícies de aço com grau A de oxidação (com carepa de laminação intacta).

- **St2:** tratamento manual e/ou mecânico executado de forma minuciosa para remoção de carepa de laminação solta, produtos de corrosão e de outras partículas estranhas não aderentes. Após o tratamento, a superfície deverá ser limpa, para retirada do pó, por meio de métodos adequados (aspirador de pó, ar comprimido

limpo e seco, escova limpa, etc). Após a limpeza final, a superfície deverá apresentar suave brilho metálico. O aspecto final da mesma deverá estar em conformidade com o padrão de limpeza St2. Portanto, em função do grau de oxidação inicial da superfície, os padrões de limpeza são os seguintes: BSt2; CSt2 e DSt2.

- **St3:** tratamento manual e/ou mecânico, porém executado de forma muito mais minuciosa que no caso do St2. Após a limpeza final, a superfície deverá apresentar pronunciado brilho metálico e aspecto final em conformidade com o padrão de limpeza St3. Portanto, em função do grau de oxidação inicial da superfície, os padrões de limpeza são os seguintes: BSt3; CSt3 e DSt3.

É importante destacar que a limpeza por meio de ferramentas mecânicas e/ou manuais não remove completamente os produtos de corrosão da superfície, como pode ser observado pela descrição dos próprios padrões de limpeza e pela ilustração da Figura 17. Como conseqüência, a durabilidade dos revestimentos por pintura será inferior àquela que seria obtida se os mesmos fossem aplicados sobre uma superfície com um grau de limpeza melhor (ex.: Sa3; Sa2½ ou Sa2). O problema torna-se mais grave quando os produtos de corrosão são formados em atmosferas agressivas (marinha e/ou industrial). Nestas condições, os produtos de corrosão, mesmo após a preparação da superfície, irão conter, em maior ou menor concentração, dependendo da eficiência da limpeza e do grau de corrosão do aço, a presença de sais solúveis, principalmente de cloretos e/ou sulfatos. Pelas razões já apresentadas em ítens anteriores, a presença destes sais reduz substancialmente a durabilidade da proteção anticorrosiva conferida pelos esquemas de pintura. Logo, quando se utiliza o método de preparação de superfície em questão, as tintas do esquema de pintura a ser aplicado terão que ser tolerantes aos padrões de limpeza St3 ou St2[32].

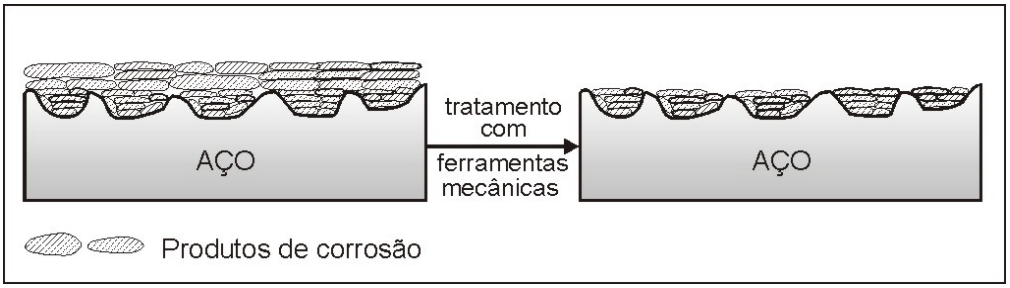


Figura 17. Representação esquemática do aspecto do aço, antes e após a preparação da superfície por meio de ferramentas mecânicas

9.2.5 Preparação por meio de decapagem ácida

A preparação da superfície por meio de decapagem ácida consiste, basicamente, em imergir as peças ou componentes a serem revestidos em soluções de ácidos, principalmente inorgânicos. Estas soluções contêm, normalmente, a presença de inibidores de corrosão, a fim de que no processo de dissolução da carepa de laminação e/ou dos produtos de corrosão não ocorra o ataque ao substrato metálico. Portanto, trata-se de um processo que só pode ser utilizado para peças ou componentes que podem ser imersos e que não contenham regiões que permitam a estagnação de solução. Antes da operação de decapagem ácida, propriamente dita, as peças ou componentes são submetidas a um processo de limpeza para remoção de contaminantes indesejáveis, principalmente os oleosos os quais são removidos por meio de solventes, detergentes ou soluções alcalinas.

A decapagem ácida é um processo de limpeza bastante eficiente, sendo inclusive uma das etapas prévias de tratamentos de conversão (ex.: fosfatização). Entretanto, é fundamental que, após a decapagem, seja feito um perfeito enxaguamento com água corrente para eliminar o ácido da superfície, principalmente em áreas com possibilidade de estagnação. A presença de resíduos ácidos sob os revestimentos por pintura afeta de forma substancial a durabilidade dos mesmos, podendo, inclusive, ocasionar o aparecimento de falhas em curto espaço de tempo. Por esta razão, deve-se sempre consultar o(s) fabricante(s) do(s) produto(s) a serem utilizados, com o objetivo de obter as informações necessárias para a correta utilização dos mesmos. Com relação aos ácidos inorgânicos, os mais utilizados são:

- ácido sulfúrico comercial: é um dos de menor custo e é utilizado em concentrações que variam de 5 a 25% (em peso) e em temperaturas de 60°C a 80°C;
- ácido clorídrico: é utilizado à temperatura ambiente em concentrações de 25% a 50% (em volume) e,
- ácido fosfórico: apresenta uma atuação mais lenta que os ácidos sulfúrico e clorídrico. É usado em concentrações de 15% a 40% (em peso) e em temperaturas de 50°C a 80°C.

Para maiores informações a respeito da decapagem ácida recomenda-se consultar a norma SSPC-SP8[33].

9.2.6 Preparação por meio de tratamentos de conversão – fosfatização e cromatização

A fosfatização e a cromatização são dois métodos de preparação de superfícies metálicas bastante utilizados no campo da proteção anticorrosiva, principalmente para a aplicação de revestimentos por pintura. Eles são denominados revestimentos de conversão porque durante os processos de tratamento ocorrem reações químicas entre a superfície metálica e o meio, das quais resulta a formação de camadas de fosfatos ou de cromatos metálicos, as quais têm como objetivos garantir uma boa aderência dos esquemas de pintura aos substratos e melhorar a resistência à corrosão conferida pelos revestimentos, principalmente nas regiões de falhas do mesmo. A seguir, são apresentadas algumas características técnicas importantes a respeito dos dois tratamentos de superfície em questão.

- **Fosfatização:** este processo consiste, basicamente, em se tratar a superfície metálica com soluções fosfatizantes, as quais contêm como constituintes básicos o ácido fosfórico, sais deste ácido (ex.: fosfato de zinco, fosfato de ferro, fosfato de cálcio e fosfato de manganês) e aceleradores de reação (ex.: nitrito de sódio)[8]. A maioria dos processos de fosfatização são realizados por imersão, apesar de existirem métodos de execução por meio de pulverização. As etapas básicas do processo de fosfatização são as seguintes (ver nota):

  a) **desengraxe alcalino:** normalmente realizado a quente (≅ 80°C) com o objetivo de remover substâncias gordurosas da superfície (óleos, graxas, etc.). O tempo de imersão vai depender do grau de sujidade da superfície;

  b) **enxaguamento com água corrente limpa:** para remoção do desengraxante;

  c) **decapagem ácida(*):** para remoção de produtos de corrosão da superfície. Para esta finalidade, pode-se utilizar soluções de ácido clorídrico (1,3-1,5g/ℓ, temperatura ambiente) ou de ácido sulfúrico (5-10% em peso, temperatura de 50°C a 60°C);

  (*) As soluções ácidas deverão conter a presença de inibidores de corrosão para evitar o ataque ao metal base.

  d) **enxaguamento com água corrente limpa:** para a remoção do produto usado na decapagem ácida;

e) **contato com o refinador de camada:** em geral, o refinador de camada é constituído por sais de titânio e o objetivo é propiciar uma maior homogeneidade à camada de fosfato;

f) **fosfatização:** nesta etapa ocorre a deposição da camada de fosfato na superfície, que, dependendo do banho utilizado, pode ser de zinco, de ferro, de cálcio, de manganês, tricatiônico (Zn, Mn, Ni), etc;

g) **enxaguamento com água corrente limpa:** para remoção dos resíduos da etapa anterior;

h) **passivação:** trata-se de uma etapa, após a fosfatização, que tem como objetivo reduzir a área livre dos poros da camada de fosfatização e passivar a superfície metálica exposta[8]. Com isso melhora-se consideravelmente as propriedades de proteção da camada de fosfato;

i) **enxaguamento com água deionizada:** para retirada dos resíduos da etapa de passivação e,

j) **secagem em estufa e pintura:** são as etapas finais do processo.

Nota: *A fosfatização, assim como os demais tratamentos químicos, deve ser executada por empresas e/ou profissionais que estejam familiarizados com o processo, de modo a obter-se uma superfície adequadamente preparada para aplicação de revestimentos por pintura. A presença de contaminantes (resíduos do processo) sob os revestimentos por pintura, certamente, conduzirá ao aparecimento de falhas prematuras nos mesmos. Se executada corretamente, a fosfatização é um excelente tratamento de superfície e contribui para aumentar a durabilidade dos revestimentos por pintura. Se executada de forma inadequada, ela acelerará a degradação dos mesmos.*

A composição da camada de fosfatização dependerá do tipo de fosfato utilizado. No caso da fosfatização de superfícies ferrosas, com fosfato de zinco, tem-se a formação de um depósito de fosfatos constituído de $XFeHPO_4.YZn_3(PO_4)_3.ZH_2O$[8]. Os depósitos obtidos são cristais de fosfato com estrutura, em geral, em forma de agulhas, conforme mostrado na Figura 18. Com relação ao peso das camadas de fosfatização para posterior pintura, este pode variar de 1,5 a 4,5 g/m^2, dependendo do(s) fosfato(s) utilizado(s). Os mais empregados são[8,34]:

- fosfato de ferro;
- fosfato de zinco;
- fosfato de cálcio e,
- fosfato tricatiônico (Zn, Mn, Ni)



Figura 18. Aspecto de uma superfície ferrosa, após tratamento de fosfatização com fosfato de zinco (1000x)

- **Cromatização:** este termo aplica-se aos tratamentos químicos e/ou eletroquímicos de metais e revestimentos metálicos, realizados em soluções contendo compostos de cromo hexavalente[35]. Como resultado deste tratamento, tem-se a formação de uma camada de conversão constituída de cromo trivalente e hexavalente[35]. No campo da pintura anticorrosiva, a cromatização é mais utilizada no tratamento de superfícies de aço galvanizado e de alumínio.

  Com relação à composição e estrutura química, é, praticamente, de consenso geral que a camada de cromatização é constituída por compostos de cromo trivalente e hexavalente e por compostos do metal base (óxidos ou cromatos). As estruturas químicas $Cr_2O_3.CrO_3.XH_2O$ e $Cr(OH)_3.Cr(OH).CrO_4$ são as mais citadas na literatura[8,35] como sendo representativas da camada de cromatização.

  A espessura da camada de cromatização é bastante baixa, apesar de não existir um consenso geral a respeito da faixa exata. De acordo com a literatura[8,35] a espessura pode variar de 0,01 μm a 1,0 μm. Em geral, devido à complexidade para a medição da espessura, a camada de cromatização é caracterizada pela massa da camada de cromatização por unidade de área ou pelo teor de cromo trivalente e hexavalente por unidade de área[35].

9.3 Especificação dos Esquemas de Pintura

A correta especificação dos esquemas de pintura é um outro fator importante para se obter dos revestimentos a proteção anticorrosiva desejada e com uma relação custo/benefício atraente. Para isso, é de suma importância que os responsáveis pelas especificações dos esquemas de pintura tenham conhecimento adequado das características técnicas das tintas, bem como as informações necessárias a respeito das condições de trabalho das estruturas ou dos equipamentos a serem protegidos. Dentre os fatores básicos que norteiam a especificação de um esquema de pintura pode-se destacar:

- **o tipo de substrato a ser revestido (aço carbono, aço galvanizado, alumínio, etc.):** trata-se de um fator importante para se especificar o método de preparação de superfície e as tintas mais adequadas;

- **o tipo de pintura a ser feita (nova, de manutenção, repintura total, etc.):** isto influencia diretamente na escolha do método de preparação de superfície e das tintas do esquema de pintura. Um outro aspecto importante, dentro deste tema, é saber para qual finalidade se destina a pintura. Se além da proteção anticorrosiva, por exemplo, se deseja obter propriedades de sinalização, é óbvio que isto influenciará na seleção das tintas, principalmente nas de acabamento, que deverão possuir boa retenção de cor no meio a que serão expostas;

- **as condições prévias do substrato e a complexidade geométrica das estruturas ou dos equipamentos:** são fatores extremamente importantes pois a especificação tem que ser adequada às condições existentes das estruturas e dos equipamentos. Por exemplo, numa estrutura geometricamente complexa (com frestas, com locais que permitam a estagnação de tinta, etc.) uma tinta de fundo rica em zinco a base de resina epóxi é mais adequada que uma tinta de fundo rica em zinco a base de silicato de etila;

- **as condições possíveis de preparação de superfície:** este fator é importante pois as tintas têm que ser tolerantes ao grau de limpeza proporcionado pelo método de preparação de superfície utilizado, como no caso de superfícies ferrosas com os graus de limpeza St2 ou St3;

- **as condições de exposição e de trabalho dos equipamentos e das estruturas metálicas:** sem dúvida alguma, são fatores bastante influentes na seleção das tintas do esquema de pintura. Neste sentido, é importante saber se as estruturas metálicas estão: expostas à atmosfera, enterradas, imersas em líquidos, sujeitas à esforços mecânicos (impacto, abrasão, etc.) e/ou a temperaturas elevadas.

No caso de exposição à atmosfera, deve-se saber o tipo (rural, urbana, marinha, industrial) e o grau de corrosividade da mesma de acordo com a norma ISO 9223[36], a fim de se especificar o(s) esquema(s) de pintura mais adequado(s).

Para condições de imersão, é importante saber em que tipo de líquido as estruturas estarão expostas (ex.: água salgada, água doce, produtos químicos, etc). O mesmo raciocínio é válido para as estruturas enterradas, ou seja, se o solo é muito ou pouco agressivo.

No que diz respeito às estruturas sujeitas a altas temperaturas, é importante conhecer a faixa de temperatura de trabalho. Assim, pode-se selecionar a tinta com resistência térmica mais adequada para as condições de trabalho das estruturas.

Como se pode observar, os fatores a serem considerados são muitos. Atualmente existem tintas capazes de atender a maioria das condições encontradas no dia a dia. Com isso, tem-se a possibilidade de especificar uma variedade muito grande de esquemas de pintura.

9.4 Aplicação das Tintas

A aplicação das tintas é um outro fator que pode interferir no desempenho à corrosão dos revestimentos por pintura. Por isso, é importante que as tintas sejam aplicadas por profissionais treinados e com experiência nesta área, ou seja, eles devem conhecer bem os métodos de aplicação e as características técnicas das tintas. Uma tinta aplicada de forma inadequada pode resultar na formação de uma película com vários tipos de defeito, os quais, certamente, contribuirão para a redução da vida útil do revestimento por pintura. Dentre os defeitos mais comuns pode-se citar:

- "overspray";
- escorrimento;
- bolhas (tipo cabeça de alfinete);
- excesso ou insuficiência de espessura;
- enrugamento;
- porosidade;
- sangramento e,
- nivelamente deficiente.

A seguir será feita uma breve descrição a respeito dos principais métodos de aplicação de tintas.

9.4.1 Trincha

É um dos métodos mais antigos e difundidos de aplicação de tintas. Isto deve-se, em parte, ao fato da trincha ser uma ferramenta simples e de baixo custo. Apesar de sua antigüidade, a trincha, mesmo nos dias de hoje, ainda é bastante utilizada na aplicação de tintas anticorrosivas, principalmente pelo fato de possuir algumas características importantes que contribuem para melhorar o desempenho global do sistema de proteção anticorrosiva. A seguir, apresentam-se algumas das principais características do método de aplicação de tintas por meio de trincha.

- Trata-se de um método de baixa produtividade, porém bastante eficiente para pintura de estruturas delgadas ou tubulações de pequeno diâmetro em locais sujeitos a muito vento.

- É adequado e eficiente para aplicação de tintas em locais de difícil acesso a outros instrumentos de aplicação, como rolo ou pistola.

- É recomendado na aplicação das demãos de reforço das tintas, principalmente nos cordões de solda e áreas adjacentes, nos cantos vivos e nas regiões de frestas.

- Permite a obtenção de películas com espessuras elevadas, pois as tintas, neste caso, podem ser aplicadas sem diluição ou, quando muito, podem necessitar de uma pequena adição de diluente para facilitar o alastramento das mesmas.

- Em geral, as películas não apresentam boa uniformidade em termos de espessura, mesmo sendo as tintas aplicadas por um pintor experiente.

- As perdas de tinta durante a aplicação, se comparadas com as de outros métodos (ex.: pistola de pulverização convencional), são pequenas.

- Não ocasiona a formação de “overspray”.

- Na aplicação de tintas que secam e formam a película somente pelo processo de evaporação de solventes, deve-se evitar o repasse excessivo da trincha. Caso contrário, poderá ocorrer o fenômeno de sangramento.

- Não é um método indicado para aplicação de tintas ricas em zinco a base de silicatos.

- Para a pintura de grandes áreas utilizam-se trinchas de até 125 mm (5") de largura. As cerdas são normalmente de pêlos de animais, fibras sintéticas ou vegetais.

9.4.2 Rolo

A aplicação de tintas por meio de rolo também é um método tradicional e bastante utilizado no campo da pintura anticorrosiva. A seguir, apresentam-se as características principais deste método de aplicação.

- Trata-se de um método que possui boa produtividade. Logo, pode ser utilizado na pintura de grandes áreas.

- De uma forma geral, não conduz à formação de películas com espessuras uniformes. Além disso, trata-se de um método em que é difícil a obtenção de espessuras elevadas. Muitas vezes, é necessário a aplicação de uma demão adicional de tinta para se alcançar a espessura mínima recomendada.

- Com relação à aplicação das tintas que secam e formam a película somente pela evaporação de solventes, devem ser tomados os cuidados mencionados para o caso da trincha, ou seja, evitar o repasse excessivo para que não ocorra sangramento.

- Não é um método indicado para a aplicação de tintas de fundo ricas em zinco.

- A aplicação da tinta deve ser feita de forma bastante criteriosa, a fim de evitar a formação de espuma ou de bolhas que são prejudiciais à película e, como conseqüência, ao desempenho à corrosão.

- Os rolos mais apropriados para a pintura industrial são recobertos com lã de carneiro, pois este material resiste aos solventes orgânicos contidos nas tintas[5,6]. A altura da lã pode ser variada, sendo que alturas maiores acumulam mais tinta, promovendo maior espessura de película. Entretanto, deixam marcas mais pronunciadas na película, além de aumentar a possibilidade de se ter a presença de bolhas na mesma.

9.4.3 Pistola de pulverização convencional

Trata-se de um método de aplicação bastante utilizado no campo da pintura industrial. Apresenta elevada produtividade e conduz à obtenção de películas com excelente aspecto visual e espessuras bastante uniformes. Entretanto, deve ser evitado

em locais com muito vento pois, neste caso, há uma perda excessiva de tinta. A aplicação por meio de pistola deve ser feita por profissionais treinados e com experiência na utilização deste equipamento de aplicação. Caso contrário, vários defeitos poderão ocorrer na película, como escorrimento, "overspray", excesso ou insuficiência de espessura, bolhas, nivelamento deficiente, etc.

Neste método de aplicação, a tinta é atomizada por meio de ar comprimido e a alimentação da mesma para a pistola pode ser feita por meio de sucção, pressão ou gravidade. Os dois primeiros sistemas são os mais utilizados na pintura industrial. No processo de sucção, o recipiente contendo a tinta, denominado de "caneca", é acoplado diretamente à pistola de pulverização. O fluxo de tinta para o bico da pistola é feito por meio de vácuo, o qual é gerado por meio de uma corrente de ar comprimido. É um sistema de aplicação adequado para pequenas áreas, principalmente quando há necessidade de trocas freqüentes de tintas de cores diferentes.

No sistema de alimentação por pressão, a tinta é depositada dentro de um tanque metálico, o qual pode ser provido ou não de agitador mecânico, e o fluxo da mesma para o bico da pistola é feito pela ação da pressão do ar comprimido.

A qualidade final da película, não considerando os fatores técnicos inerentes à formulação e fabricação das tintas, vai depender em muito da habilidade do pintor, de uma correta regulagem da pistola, da diluição adequada das tintas e das condições climáticas durante o processo de aplicação.

9.4.4 Pistola sem ar ("Airless spray")

Trata-se de um dos métodos mais importantes e eficientes de aplicação de tintas anticorrosivas. Ao contrário da pistola convencional, que utiliza o ar comprimido para a atomização da tinta, no sistema de "airless spray" a tinta, contida dentro de um tanque metálico fechado, é pressurizada por meio de uma bomba, acionada normalmente por processo pneumático, e a atomização ocorre devido à súbita descompressão da mesma. Este método de aplicação proporciona uma produtividade muito superior ao da pistola de pulverização convencional.

No processo de aplicação por meio de "airless spray" trabalha-se com pressões de pulverização bastante elevadas, da ordem de 17,0 MPa (≅ 2500 psi), o que permite a aplicação de tintas de alta viscosidade e/ou com elevado teor de sólidos e a obtenção de películas com espessuras elevadas e uniformes. Isto pode ser feito em muitos casos sem a adição de diluentes à tinta, fato este que contribui de forma substancial para minimizar o risco de aparecimento de falhas na pintura (poros,

"overspray", etc). Além destes aspectos, é importante ressaltar que, neste método de aplicação, as perdas de tinta são bastante pequenas em relação ao da pistola convencional.

Pelo fato de se trabalhar com pressões elevadas, a aplicação por meio de "airless spray" requer que sejam tomados alguns cuidados, por parte do pintor, no que diz respeito ao aspecto de segurança. É importante frisar que um jato de tinta com a pressão de 17,0 MPa pode causar danos graves aos trabalhadores.

A pistola "airless", ao contrário da pistola convencional, não possui regulagens de leque e de fluido. Basicamente, a referida pistola é uma válvula do tipo abre/fecha, acionada por um gatilho, e um bico especial caracterizado pelo orifício e pelo leque. Existem bicos de diversos orifícios e leques. Atualmente, os boletins técnicos das tintas já informam, para um dado produto, o tipo de bico e a pressão de pulverização mais adequados.

9.4.5 Imersão

Neste método de aplicação, a peça a ser revestida é mergulhada num tanque contendo a tinta a ser aplicada. Este processo possui algumas vantagens, como por exemplo minimização de perdas, o que resulta em grande economia, facilidade de operação, menor número de operadores e equipamentos e eficiência no recobrimento das peças ou componentes. As desvantagens são: espessura irregular pois, quando a peça é retirada do tanque, a tinta poderá escorrer pela superfície e, consequentemente, as partes superiores tendem a ter espessuras mais baixas que as inferiores; tendência a apresentar escorrimentos, principalmente nos pontos onde existam furos, depressões ou ressaltos na peça, prejudicando o aspecto estético; baixa espessura de película (salvo em casos especiais), etc. Trata-se de um método que possui certas limitações, do ponto de vista de aplicação, pois não pode ser utilizado para todas as situações, principalmente em função da geometria das estruturas ou dos equipamentos que se deseja revestir.

9.4.6 Pintura eletroforética

A pintura eletroforética é, sem dúvida alguma, um dos processos mais importantes e eficientes de aplicação de tintas. Um dos setores que mais utiliza esta tecnologia é o de veículos automotivos. As tintas utilizadas neste processo são a base d'água, portanto um fato bastante relevante do ponto de vista de impacto ambiental, e formuladas com tecnologias especiais que permitem que sejam polarizadas[5,37].

Neste processo, a peça a ser revestida é mergulhada na tinta e ligada a uma fonte de corrente contínua. Estabelece-se então uma diferença de potencial fazendo com que a tinta seja atraída pela peça. Desta forma, ocorre a deposição de uma camada uniforme em toda a peça, mesmo em locais considerados críticos. Esta é uma das grandes vantagens da pintura eletroforética[5,8,37]. A deposição de tinta termina quando a resistência da película úmida, que é função da espessura, for tal que impeça a passagem de corrente. A quantidade de tinta depositada é determinada pelo equivalente eletroquímico[5].

Existem basicamente dois processos de pintura eletroforética: anaforético e cataforético. No processo anaforético, também conhecido como deposição anódica, a peça é ligada ao polo positivo da fonte de corrente contínua (CC), portanto atuará como anodo, e a tinta, neste processo, possui cargas negativas. As reações no anodo são a decomposição da água, gerando íons H^+ e O_2, e a oxidação do ferro, conforme mostrado a seguir[5]:

$$2\ H_2O \rightarrow 4\ H^+ + O_2 + 4e^-$$
$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$$

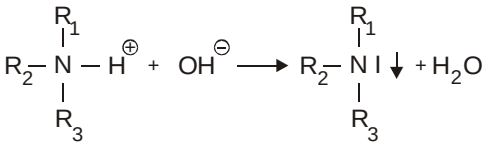
A deposição da tinta, que possui cargas negativas, ocorrerá através da reação com os íons H^+.

$$R - COO^- + H^+ \rightarrow R - COOH\downarrow$$

No processo cataforético, também conhecido como deposição catódica, a peça é ligada ao polo negativo da fonte de CC, portanto atuará como catodo, e a tinta possui cargas positivas. No processo cataforético, as reações que ocorrem no catodo são a eletrólise da água, gerando H_2 e íons OH^-, e a redução de íons metálicos, como mostrado a seguir[5]:

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$$
$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M$$

A deposição da tinta, que possui cargas positivas, ocorrerá através da reação com os íons OH^-.



Dentre os dois processos citados, o cataforético é, atualmente, o mais utilizado e possui várias vantagens técnicas em relação ao anaforético, como por exemplo[5]:

a) na deposição catódica não ocorre a dissolução eletroquímica da peça metálica, ao contrário do processo anódico em que os íons ferro (Fe^{++}) irão fazer parte da estrutura da película de tinta. Com isso, o processo de deposição catódica proporciona muito melhor resistência à corrosão, principalmente nas regiões de falhas da pintura;

b) a característica básica das resinas catiônicas proporciona melhor resistência à corrosão do que as aniônicas, que possuem caráter ácido;

c) as películas das tintas catiônicas são insaponificáveis e, portanto, sob condições alcalinas, possuem melhor resistência à corrosão, principalmente nas regiões de falhas do revestimento. Já os polímeros ácidos, no caso das tintas aniônicas, são saponificáveis em meio alcalino e,

d) o processo de deposição catódica é menos danoso à camada de fosfato do que o de deposição anódica.

9.5 Qualidade das Tintas dos Esquemas de Pintura

A qualidade das tintas utilizadas nos esquemas de pintura é um outro fator importante para que os revestimentos por pintura apresentem o desempenho esperado, sob todos os aspectos. A utilização de tintas de qualidade inadequada e/ou não em conformidade com suas respectivas normas técnicas pode conduzir à ocorrência de falhas prematuras nos revestimentos, mesmo que as etapas mencionadas nos ítens anteriores tenham sido realizadas de forma correta.

A ocorrência de falhas prematuras é grave pois os serviços de repintura terão que ser executados antes do tempo previsto e com intervalos menores que os esperados. Nestes casos, os prejuízos são, normalmente, elevados devido às perdas diretas (ex.: substituição de peças ou de equipamentos) e indiretas (parada de equipamentos produtivos).

A aquisição de tintas, por parte dos usuários, deve ser feita, preferencialmente, com base em normas técnicas ou em documentos específicos que assegurem um determinado padrão de qualidade ao produto. Este procedimento tem uma série de vantagens, como por exemplo:

- protege o interesse do consumidor, no que diz respeito à aquisição de tintas com um padrão de qualidade previamente estabelecido;
- proporciona condições ao usuário para verificar se os produtos recebidos possuem as características técnicas em conformidade com suas respectivas normas e/ou documentos e,
- permite um relacionamento técnico-comercial mais fácil entre o fabricante e o usuário final.

É comum encontrar no mercado tintas, aparentemente, semelhantes, porém com desempenhos totalmente diferentes. Por esta razão, é importante que no processo de aquisição das tintas seja previsto um plano de controle de qualidade que permita ao usuário, após análise das mesmas, verificar se as propriedades dos produtos recebidos estão em conformidade com as respectivas normas técnicas e/ou documentos referentes ao padrão de qualidade dos mesmos. Em geral, os ensaios de controle de qualidade envolvem a realização de ensaios nas tinta líquida e na película seca.

9.6 Controle de Qualidade e Inspeção Técnica dos Serviços de Pintura

Dentre as diversas etapas de trabalho envolvidas na aplicação de esquemas de pintura, a inspeção técnica dos serviços é de primordial importância para que os revestimentos apresentem o desempenho esperado. De nada adianta fazer uma boa especificação de pintura se os requisitos técnicos constantes da mesma não forem cumpridos. A atividade de inspeção de pintura tem ocupado, em nível mundial, uma posição de destaque no campo da pintura anticorrosiva. Isto é, de certa forma, fácil de compreender pois uma das formas de reduzir os custos de manutenção é aumentar a durabilidade dos revestimentos anticorrosivos e, dentre outros fatores envolvidos, a aplicação correta dos esquemas de pintura, dentro de condições previamente estabelecidas, é um fator muito importante. Neste sentido, por exemplo é importante verificar se:

- as tintas a serem aplicadas correspondem aos produtos especificados e se os requisitos técnicos qualitativos e quantitativos estão em conformidade com as especificações técnicas das mesmas;

- a preparação de superfície está sendo feita de forma correta, tanto em relação aos fatores climáticos quanto ao grau de limpeza especificado;

- as espessuras das tintas estão dentro da faixa estabelecida na especificação técnica;

- os intervalos entre demãos estão sendo obedecidos;

- as tintas estão sendo aplicadas com as condições climáticas adequadas, principalmente em relação à umidade relativa, à temperatura ambiente, à temperatura do substrato e ao ponto de orvalho;

- as películas das tintas estão isentas de defeitos (crateras, escorrimento, "overspray", etc.);

- as regiões críticas das estruturas e dos equipamentos (soldas, frestas, cantos vivos, etc.) estão sendo revestidas de forma adequada, principalmente no que diz respeito à demão de reforço nas regiões de solda e de cantos vivos e à vedação das frestas e,

- as condições de segurança dos equipamentos e das pessoas estão sendo seguidas e em conformidade com as recomendações das equipes de segurança.

Os fatores citados são apenas alguns exemplos das tarefas envolvidas na inspeção técnica dos serviços de pintura, as quais devem ser feitas por profissionais qualificados e com conhecimento nesta área. Além da qualificação, a experiência profissional do inspetor de pintura também é um fator importante, já que em muitas situações ela será útil na avaliação de certas propriedades com algum grau de subjetividade.

Para que a inspeção técnica de pintura possa ser conduzida de forma adequada e num ambiente cordial entre as partes, é importante que, antes do início dos serviços de pintura, os técnicos das empresas contratante e contratada discutam todos os requisitos técnicos a serem monitorados e que os pontos duvidosos sejam devidamente esclarecidos, a fim de evitar conflitos futuros.

Um outro aspecto importante na inspeção dos serviços de pintura, diz respeito ao preenchimento dos relatórios pertinentes a cada etapa de trabalho realizada. O registro dos resultados dos ensaios, das observações e das medições realizadas é extremamente importante para se ter um histórico da pintura, bem como para se fazer a rastreabilidade da mesma quando necessário. Portanto, todos os relatórios, como por exemplo Relatório de Inspeção de Pintura (RIP) e Relatório de Não-Conformidade (RNC) devem ser preenchidos de forma clara com os resultados obtidos, bem como devem ser assinados pelos responsáveis das partes interessadas.

10 IDENTIFICAÇÃO E COMPATIBILIDADE DE ESQUEMAS DE PINTURA

Na especificação de esquemas de pintura de manutenção, principalmente nos casos em que haverá a aplicação de tintas sobre uma pintura antiga, é de suma importância conhecer que tipo de tinta de acabamento está presente nesta última. Quando a especificação é feita sem critério, desprezando-se o tipo e as condições da pintura antiga, poderão ocorrer sérios problemas de compatibilidade entre os esquemas de pintura antigo e aquele a ser aplicado. Dentre os problemas mais comuns de incompatibilidade, possíveis de ocorrer nos esquemas de pintura de manutenção, pode-se citar: enrugamento, sangramento, falta ou perda de aderência e o aparecimento de fissuras no revestimento por pintura. Alguns destes problemas poderão ocorrer durante ou após a aplicação da primeira demão de tinta sobre a pintura antiga, como por exemplo sangramento, enrugamento e falta de aderência. Outros poderão ocorrer, após a aplicação do esquema de pintura, a curto, médio e longo prazos, como por exemplo a perda de aderência, o descascamento e o aparecimento de fissuras no revestimento.

É importante ressaltar que nos serviços de manutenção, em que se vai aproveitar a pintura antiga como parte integrante do sistema de proteção, é fundamental que o revestimento existente esteja em boas condições físicas (ex.: aderente e isento de fissuras e descascamento). Caso contrário, poderão ocorrer falhas prematuras no revestimento, mais em função do estado físico da pintura antiga do que devido a um problema de incompatibilidade propriamente dito.

Face ao exposto, é importante conhecer a compatibilidade entre os diferentes tipos de tinta, a fim de especificar corretamente os esquemas de pintura. Na Tabela 6 apresenta-se, a título orientativo, o comportamento, quanto à compatibilidade, dos tipos de tinta mais usuais no campo da proteção anticorrosiva. Vale ressaltar que o comportamento indicado na referida Tabela refere-se a esquemas recém aplicados e com tempo de cura ainda pequeno. Existem esquemas de pintura que depois de um certo período de envelhecimento podem receber uma pintura de manutenção com tintas que, em princípio (esquemas recém aplicados), seriam incompatíveis. Os esquemas de pintura alquídicos são exemplos típicos. Quando recém aplicados, a aplicação de uma tinta epóxi sobre os mesmos pode causar o enrugamento do revestimento. Entretanto, se estiverem com um certo grau de envelhecimento, é possível aplicar sobre os mesmos a mesma tinta epóxi, sem que haja problemas de compatibilidade, pelo menos, a curto prazo.

Tabela 6. Compatibilidade entre tintas

Tinta de fundo ou intermediária	Tinta de acabamento						
	Alquídica	Borracha Clorada	Acrílica	Epóxi	Poliuretano	Vinílica	Epóxi-alcatrão de hulha
Alquídica	C	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Borracha Clorada	C	C	C (*)	NR	NR	NR	NR
Epóxi	C (**)	C (**)	C (**)	C	C	C	C
Vinílica	C	C	C	NR	NR	C	NR
Epóxi-alcatrão de hulha	NR	NR	NR	NR	NR	NR	C

C: compatível; NR = Não recomendado; C*: compatível, porém não é prática normal; C**: compatível, desde que o intervalo entre demãos seja respeitado e que se faça um condicionamento adequado da superfície (ex.: lixamento e limpeza com solvente).

Portanto, verifica-se que é de suma importância que as empresas façam a documentação de toda pintura aplicada às estruturas metálicas e aos equipamentos. Este procedimento facilitará, posteriormente, a especificação dos esquemas de pintura de manutenção, no que diz respeito à seleção dos tipos de tinta a serem aplicados. É muito comum, por parte de empresas que não dão a devida importância à proteção anticorrosiva das estruturas metálicas e dos equipamentos, o desconhecimento total do(s) esquema(s) de pintura aplicado(s) originalmente aos mesmos. A falta destas informações, sem dúvida alguma, vai dificultar, posteriormente, a especificação dos esquemas de pintura de manutenção.

Quando não se dispõe de quaisquer informações a respeito da tinta de acabamento do esquema de pintura existente, é importante que sejam tomadas algumas providências, com o objetivo de se obter subsídios técnicos para a seleção correta das tintas dos esquemas de pintura de manutenção, principalmente no que diz respeito ao aspecto de compatibilidade. O primeiro passo neste sentido é tentar identificar, através de testes práticos, o tipo de tinta de acabamento do esquema de pintura antigo. Caso não se consiga obter as informações desejadas, o segundo passo é fazer um teste prático de compatibilidade entre os esquemas de pintura existente e a ser aplicado. Vale contudo ressaltar que uma consulta ao fabricante das tintas é sempre importante para obter maiores subsídios técnicos a respeito da compatibilidade dos esquemas de pintura.

A seguir são descritos alguns testes práticos que podem ser bastante úteis na identificação da tinta de acabamento de um esquema de pintura já aplicado. Tratam-se de testes simples e fáceis de serem realizados em campo, sem a necessidade de utilizar equipamentos sofisticados. É importante ressaltar que eles não são conclusivos, apenas indicam a possibilidade de se tratar de um determinado tipo de tinta. Os resultados obtidos nestes testes já são, na maioria dos casos, suficientes para especificar o(s) esquema(s) de pintura de manutenção. Para os testes descritos a seguir, foram considerados cinco tipos de tinta, a saber: acrílica, borracha clorada, alquídica, vinílica (a base de cloreto e acetato de vinila), epóxi e poliuretano.

Também é importante destacar que, na avaliação dos resultados, parte-se do princípio que as tintas já estão aplicadas há algum tempo. Além dos testes práticos, apresenta-se também uma metodologia simples para verificar, com um mínimo de garantia, a compatibilidade entre os esquemas de pintura existente e aquele a ser aplicado. Isto é importante, principalmente, nos casos em que não se dispõe de quaisquer informações sobre o esquema antigo e/ou quando não se obtém com os testes práticos as informações desejadas.

10.1 Testes de Solubilidade na Película do Revestimento

Inicialmente, lavar, com água limpa, uma região do revestimento, com o objetivo de remover as sujidades existentes no mesmo e, principalmente, o gizamento que porventura possa existir na superfície, já que este pode vir a mascarar o teste de solubilidade. Após a secagem da superfície, esfregar na mesma um chumaço de algodão embebido em xileno, durante 1 a 2 minutos. O comportamento das tintas, citadas anteriormente, frente a este teste, é o seguinte:

- **acrílica e borracha clorada:** em ambas ocorre a dissolução da película e o chumaço de algodão fica todo manchado e com a mesma cor da tinta existente;

- **alquídica:** o comportamento pode variar em função do tempo de envelhecimento do revestimento. Normalmente, quando a tinta já está há algum tempo aplicada pode, quando muito, ocorrer o amolecimento da película, porém não se observa a dissolução da mesma. Para verificar o amolecimento da película, com um instrumento de corte riscar ou cortar a película. Será observado que na área não submetida ao contato com xileno haverá maior dificuldade para riscar ou cortar a película. Se estiver com pouco tempo de cura, poderá ocorrer, além do amolecimento, o enrugamento da película.

- **vinílica (cloreto/acetato de vinila):** a maioria das tintas vinílicas tradicionais não sofrem dissolução em contato com o xileno e sim com cetonas, como por

exemplo metil-etil-cetona (MEC). Entretanto, existem algumas tintas vinílicas a base de cloreto e acetato de vinila que são solúveis em xileno. Com o teste de chama, descrito mais adiante, é possível verificar se a estrutura da resina contém a presença de cloro, elemento este presente não só nas tintas vinílicas mas também nas de borracha clorada.

- **epóxi e poliuretano:** as películas destas tintas não são afetadas. Apenas a título informativo, com um pouco de experiência, pode-se diferenciar uma tinta epóxi de uma de poliuretano de boa qualidade, se elas estiverem expostas à radiação solar. A película de tinta epóxi, certamente, estará com grau de gizamento bem maior do que a de poliuretano alifático. Além disso, as perdas de cor e de brilho também serão muito mais acentuadas no caso da tinta epóxi.

Portanto, com este teste simples de solubilidade, já é possível diferenciar alguns tipos de tinta, principalmente em função do mecanismo de formação de película. Com ele também pode-se verificar se a tinta existente pertence ao grupo das que formam a película por evaporação de solventes (ex.: acrílica, borracha clorada, vinílica), pelo mecanismo de oxidação (ex.: alquídicas) ou por reação química de polimerização à temperatura ambiente (ex.: epóxi ou poliuretano). Com os demais testes descritos a seguir, será possível caracterizar melhor o tipo de tinta existente.

10.2 Teste de Pirólise

Da área previamente limpa do revestimento, raspar ou remover com cuidado uma porção da película de tinta de acabamento e colocá-la dentro de um tubo de ensaio. Queimar o conteúdo em um bico de gás ou maçarico até carbonizar totalmente o material do interior do tubo. Deixar o tubo em repouso esfriando por cerca de 20 minutos. Após este período, observar se houve a formação de cristais alongados tipo "agulha" nas paredes do tubo de ensaio. Caso positivo, poderá tratar-se da presença de compostos ftálicos, os quais são mais comumente encontrados nas tintas alquídicas a base de anidrido ftálico.

10.3 Teste de Chama

Desencapar um pedaço de fio grosso de cobre e lixá-lo completamente, de modo a remover da superfície todos os resíduos do material isolante. Com um chumaço de algodão, remover os resíduos do processo de lixamento. Em seguida, aquecer ao rubro, em uma chama no bico de gás, uma das extremidades do fio e encostá-la numa porção da tinta de acabamento raspada da superfície. Retornar o fio de cobre com a tinta derretida para o bico e verificar a cor da chama. Se ela apresentar, por alguns segundos, uma coloração nitidamente esverdeada, trata-se de

compostos contendo halogênios (flúor, cloro, bromo ou iodo). No caso de tintas anticorrosivas, a coloração esverdeada pode indicar a presença de resinas cloradas, como por exemplo borracha clorada, parafina clorada (plastificante da borracha clorada) ou vinílicas (cloreto/acetato de vinila).

Portanto, com este teste pode-se diferenciar, dentre as tintas que formam a película pelo mecanismo de evaporação de solventes, as tintas acrílicas daquelas a base de resinas cloradas.

10.4 Teste de Compatibilidade

Como descrito anteriormente, este teste aplica-se nos casos em que não se tem quaisquer informações a respeito do esquema de pintura existente. Também pode ser aplicado quando se têm dúvidas a respeito da compatibilidade entre o esquema de pintura existente e aquele a ser aplicado, mesmo conhecendo-se as tintas do primeiro. É importante deixar claro que o teste descrito a seguir só avalia a compatibilidade com base nas alterações ocorridas durante ou logo após a aplicação da(s) tinta(s). Em outras palavras, é uma forma de se ter uma garantia mínima de compatibilidade entre os esquemas de pintura. Ele não fornece indicações sobre os problemas de compatibilidade que podem ocorrer a longo prazo. O teste recomendado é o seguinte:

- selecionar uma pequena região do revestimento que esteja em boas condições para a execução do teste. Fazer a limpeza da superfície, de modo a remover resíduos sólidos, sais, óleos e graxas, através de métodos adequados. Para tal, pode-se utilizar a lavagem com água para a remoção de sais e de partículas sólidas (neste caso com auxílio de escova de náilon ou manta abrasiva sintética) e de solventes orgânicos para a remoção de óleos ou graxas.

- após a limpeza e secagem da superfície, aplicar, por meio de trincha ou rolo, uma demão da tinta de fundo do esquema de pintura de manutenção indicado, na espessura recomendada na especificação técnica.

- a tinta aplicada poderá ser considerada compatível com a anterior se, após 48 horas de sua aplicação, não se constatar enrugamento, amolecimento do revestimento existente, formação de bolhas, sangramento ou falta de aderência entre as camadas.

11 REFERÊNCIAS

1 C.G. Munger, in “Corrosion Prevention by Protective Coatings”, NACE International, Houston (1984).

2 M. Camina, “Complex vanadates as anticorrosive pigments”, PRA, TR/3/86 (1986).

3 M.C. Gibson, “Non-lead anticorrosive pigments”, PRA, TR/3/86 (1986).

4 F.L. Fragata e E. Almeida, “ Desempenho à corrosão de esquemas de pintura com tintas de base aquosa e convencionais a base de solventes orgânicos”, X Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfícies, São Paulo, Brasil (2000).

5 J.M.R. Fazenda, em “Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia”, Textonovo Editora, Vol II, São Paulo (1995).

6 J.M.R. Fazenda, em “Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia”, Textonovo Editora, Vol I, São Paulo (1995).

7 L.P. Nunes e A.C. Lobo, em “Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva”, Livros Técnicos Editora, Rio de Janeiro (1990).

8 V. Gentil, em “Corrosão”, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro (1996).

9 J.Boxall and J.A. Fraunhofer, in “Paint Formulation”, The Pitman Press, London (1980).

10 F.L. Fragata, “ Influência da radiação ultravioleta e umidade nas propriedades de cor e brilho de tintas”, I SEMEL, COPEL-LAC, Curitiba, Brasil (1985).

11 C.H. Hare, *JPCL*, 12(1) (1995) 79-109.

12 *JPCL*, 11(8) (1994) 75-100.

13 SIS 055900, “Pictorial Surface Preparation Standards for Painting Steel Surfaces”, (1967).

14 F.L. Fragata and E. Spengler, “Corrosion protection of low toxicity paints analysed by electrochemical methods”, 3rd International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Belgium (1995).

15 F. Fragata et al, " Tintas anticorrosivas de baixo índice de toxidez – Avaliação de desempenho através de técnicas convencionais e de impedância eletroquímica", *Corrosão e Protecção de Materiais*, Lisboa, 16(3) (1997).

16 F.L. Fragata, " Esquemas de pintura com tintas de fundo ricas em zinco a base de silicato de etila – Aspectos técnicos e econômicos", INTERFINISH 92, EBRATS, São Paulo, Brasil (1992).

17 E. Almeida, " In situ assessment of enviromentally – Friendly organic coatings performance in the atmosphere", 14th ICC, Cape Town, South Africa (1999).

18 L.L. Shreir, in "Corrosion", Newnes-Butterworths, Vol 2, London (1976).

19 H.H. Uhlig, in "Corrosion and Corrosion Control", John Wiley & Sons, 2nd edition, USA (1963).

20 F.L. Fragata, M.Z. Sebrão e E.T. Serra, *Corrosão e Protecção de Materiais*, Lisboa, 6 (1987) 12.

21 M. Morcillo, " Efectos de la contaminación atmosférica em la durabilidad de sistema acero/pintura", 3° Congresso Iberoamericano de Corrosão, Rio de Janeiro, ABRACO, Brasil (1989).

22 SSPC ≠ 91-07, "Effect of Surface Contaminants on Coating life", (1991).

23 K. Hoffmann e M. Stratmann, *Corrosion Science*, 34(10) (1993) 1625-1640.

24 J. Simancas e M. Morcillo, *Corrosão e Protecção de Materiais*, 11(2) (1992).

25 T.C. Patton, in "Pigment Handbook", John Wiley & Sons, Vol I, New York (1973).

26 T.C. Patton, in "Pigment Handbook", John Wiley & Sons, Vol III, New York (1973).

27 ISO 8501, "Preparation of steel substrates before application of paints and related products – visual assessment of surface cleanliness", Genève (1998).

28 ISO 8504, "Preparation of steel substrates before application of paints and related products – surface preparation methods", Genève (1992).

29 SSPC – SP1, “Surface preparation specification No 1 – Solvent cleaning”, SSPC, Pittsburgh, 33(1982).

30 NACE International, NACE No.5/SSPC-SP 12, “Surface preparation and cleaning of steel and other hard materials by high- and ultrahigh-pressure water jetting prior to recoating”, (1995).

31 SSPC/NACE International, SSPC-VIS 4(I), NACE No.7, “Interim guide and visual reference photoghaphs for steel cleaned by water jetting”, (1998).

32 F.L. Fragata, “ Sistema de pintura para proteção anticorrosiva de superfícies ferrosas por meio de ferramentas mecânicas”, VII Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfícies, ABTS, São Paulo, Brasil (1994).

33 SSPC – SP8, “Surface preparation specification No 8 – Pickling”, SSPC, Pittsburgh, 45(1982).

34 R. Kelly, *Metal Finishing*, (April) (1988) 15-19.

35 Zehbour Panossian em “ Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas”, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo , Vol II, São Paulo (1993).

36 International Organizations for Standardization, ISO/DP 9223, “Corrosion of metals and alloys – classification of corrosivity of atmospheres”, Genève (1991)

37 N.M. Neto, *Pintura Industrial*, (1) (2000) 30-31.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a valiosa colaboração prestada pelo Dr. Eduardo Torres Serra e pelos Pesquisadores Carlos Roberto Santana Mussoi e Cristina Amorim da Área de Conhecimento de Materiais e Mecânica (ACME) do CEPEL. Os agradecimentos são extensivos ao Eng° Joaquim P. Quintela do CENPES-PETROBRÁS.