

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Ensaio de Aderência em Tintas e Esquemas de Pintura Pelo Método de Resistência à Tração – Valores Típicos de Tensão de Ruptura, Tipos de Falha e Comentários Técnicos

Fernando de L. Fragata^(a), Alberto P. Ordine^(b), Cristina C. Amorim^(c)

Abstract

The pull-off test for the evaluation of adhesion of paints and paint systems (ASTM D 4541) has been increasingly used in Brazil, mainly after PETROBRAS include it in their technical specifications. In this paper the results of adhesion tests in traditional paints and paint systems are presented. The tests were performed according to ASTM D 4541-A4. The publication of these results in this paper aims to contribute to the development of technical specifications for paint and paint systems and to help the technicians in the evaluation of results of adhesion tests, in cases where they don't have specifications indicating the requirements to be met.

Key words: adhesion, pull-off, paint, paint system

Resumo

O método de resistência à tração, para a avaliação de aderência de tintas e de esquemas de pintura (ASTM D 4541), tem sido cada vez mais utilizado no Brasil, principalmente a partir do momento em que a PETROBRAS passou a incluí-lo nas suas especificações técnicas de pintura. Neste trabalho, apresentam-se os resultados de aderência em tintas e esquemas de pintura, utilizando o método mencionado, com os seguintes objetivos: a) contribuir na elaboração de especificações técnicas de tintas e de esquemas de pintura, no que diz respeito à propriedade de aderência; b) dar aos técnicos, pouco familiarizados com o método em questão, dados práticos que possam ajudar na interpretação e avaliação dos resultados, nos casos em que eles não disponham de especificações técnicas que indiquem os requisitos a serem atendidos.

Palavras chave: aderência, resistência à tração, tinta, esquema de pintura

^a Engenheiro Químico – Eletrobras Cepel

^b D.Sc. Engenheiro Químico – Eletrobras Cepel

^c Mestre, Química Industrial – Fundação Padre Leonel Franca

1 - Introdução

Muitas vezes, na ausência de especificações técnicas que estabeleçam os requisitos de aderência das tintas e dos esquemas de pintura, alguns técnicos e/ou inspetores de pintura têm dificuldade em avaliar qualitativamente e quantitativamente os resultados obtidos nos ensaios. Nestes casos, a pergunta que se faz, após a realização de um ensaio de aderência, é a seguinte: o resultado obtido é satisfatório ou não? Obviamente que, quando se tem uma especificação técnica, a tarefa fica mais fácil, uma vez que nela constam os requisitos a serem atendidos. Portanto, neste caso, para uma tomada de decisão, basta que se faça uma comparação dos resultados obtidos com os requisitos estabelecidos na respectiva especificação.

Dentre os diversos métodos existentes para se avaliar a aderência das tintas e dos esquemas de pintura, o de resistência à tração (*pull-off test*) tem sido, ultimamente, bastante difundido e utilizado. Trata-se de um ensaio que possui algumas vantagens em relação aos tradicionais de corte em X e em grade (ou quadrículas), pois além de proporcionar um valor numérico, expresso em MPa, permite obter informações a respeito das forças de coesão e de aderência dos revestimentos. O CEPEL vem utilizando este ensaio, em seus projetos de pesquisa, desde 1981, mas no Brasil somente nos últimos anos é que o mesmo passou a ser mais difundido e utilizado, principalmente a partir do momento em que a PETROBRAS o incluiu em suas especificações técnicas de pintura anticorrosiva. Com isso, alguns técnicos ainda não ganharam conhecimento suficiente no que diz respeito à especificação dos requisitos técnicos a serem exigidos e à avaliação dos resultados obtidos, tanto em relação ao valor numérico quanto à natureza da “falha” no revestimento.

Por se tratar de um tema de grande importância para o setor elétrico brasileiro e para os demais segmentos da indústria, neste trabalho serão apresentados resultados de ensaios de aderência, em diversos tipos de tintas e esquemas de pintura, os quais foram realizados pelo método de resistência à tração, conforme norma ASTM D 4541-A4 (1). O objetivo é auxiliar os técnicos da área de revestimentos anticorrosivos a tomar uma decisão, nos casos em que eles não disponham de especificações técnicas. Vale ressaltar que os resultados aqui apresentados foram obtidos a partir de diversos estudos realizados pelo CEPEL nos últimos anos, com tintas provenientes de fabricantes idôneos e com grande tradição no mercado de tintas anticorrosivas.

2 - Informações Técnicas Gerais

Os resultados apresentados neste trabalho são apenas orientativos e, portanto, não podem ser generalizados, haja vista que um mesmo tipo de tinta, dependendo de certos parâmetros de formulação, do tempo de cura e da espessura da película, pode apresentar resultados ligeiramente diferentes. Por exemplo, como é conhecido, uma determinada tinta, em função de sua concentração volumétrica de pigmento (CVP), pode, no ensaio de resistência à tração, apresentar a mesma natureza de “falha de aderência” (*ver nota*), porém tensões de ruptura diferentes. As tintas epóxi e poliuretano de dois componentes também são exemplos de que os parâmetros de formulação, como a relação estequiométrica entre as resinas envolvidas no processo de secagem e cura das películas e o tipo de agente de cura (no caso da epóxi), pode conduzir também a resultados diferentes.

Nota : O termo “falha de aderência”, utilizado neste trabalho, refere-se ao local onde ocorreu a ruptura que originou o desprendimento do carretel (dolly) ou pino da superfície pintada.

O tempo de cura e a espessura da película de tinta ou do revestimento, como descrito anteriormente, também podem influenciar substancialmente os resultados dos ensaios de aderência. Neste sentido, as tintas alquídicas ou os esquemas de pintura alquídicos, em que o mecanismo de cura dos revestimentos envolve a reação com o oxigênio do ar, são exemplos típicos. Tempos de cura muito curtos e/ou espessura acima do valor máximo especificado podem ocasionar falhas de natureza coesiva com valores de tensão de ruptura mais baixos do que aqueles obtidos com os revestimentos aplicados na espessura correta.

Para comprovar os fatos mencionados, na Figura 1 mostram-se os resultados do ensaio de aderência, realizado pelo método de resistência à tração, conforme norma ASTM D 4541-A4 (1), de uma tinta de acabamento alquídica, longa em óleo de soja, a qual foi aplicada em uma e em duas demãos sobre superfícies de aço-carbono, preparadas por meio de jateamento abrasivo ao metal branco, grau de limpeza Sa3 da norma ISO 8501-1 (2). No gráfico da referida Figura estão mostrados os valores de tensão de ruptura em função do tempo de cura. Como pode ser observado, a coesão do revestimento é substancialmente influenciada pela espessura e pelo tempo de cura do mesmo. Portanto, no caso específico destas tintas e das demais à base de óleos vegetais, é importante saber avaliar e interpretar os resultados dos ensaios, em termos qualitativos e quantitativos, a fim de não se confundir baixa coesão, devido, por exemplo, à espessura excessiva, com falta de aderência do revestimento ao substrato. Logo, as especificações técnicas das tintas e dos esquemas de pintura têm que ser bastante claras no que diz respeito aos diversos parâmetros que podem influenciar na avaliação dos resultados, como por exemplo:

- espessura do revestimento;
- tempo de cura do revestimento para a realização do ensaio;
- valores de tensão de ruptura em função do tipo de revestimento a ser avaliado e,
- tipos de “falha de aderência” aceitáveis.

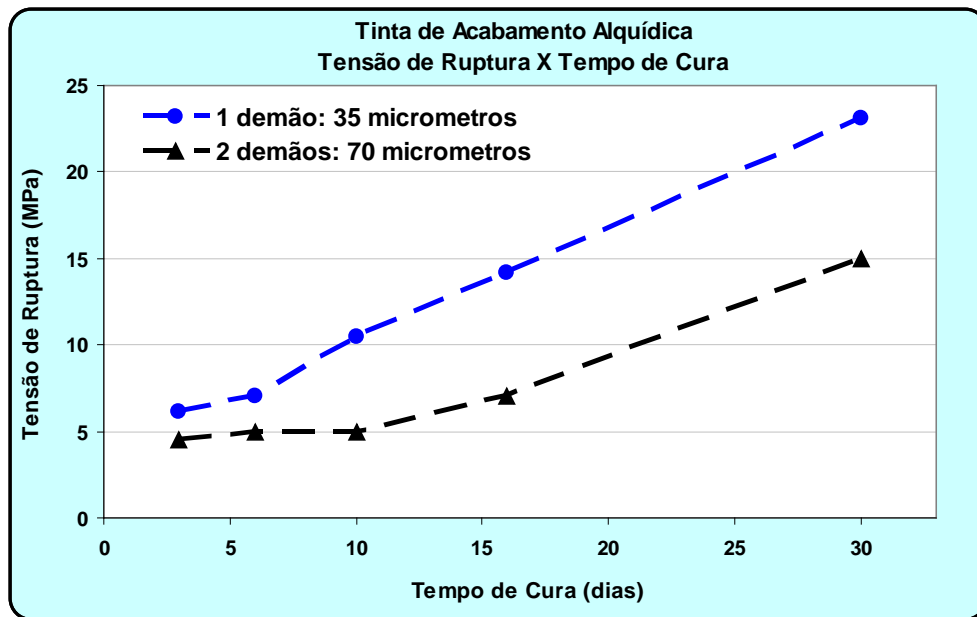


Figura 1 - Tensão de ruptura de tinta de acabamento alquídic, em função do número de demãos, do tempo de cura e da espessura do revestimento. Em todos os ensaios, a falha foi de natureza coesiva (B).

3 - Metodologia

3.1 - Tintas e esquemas de pintura submetidos ao ensaio de aderência

Neste trabalho serão apresentados os resultados de aderência realizados nos seguintes tipos de tinta e de esquema de pintura:

- tintas de acabamento aplicadas diretamente sobre superfícies de aço-carbono (*);
- tintas de fundo e intermediária aplicadas diretamente sobre superfícies de aço-carbono (*);
- esquemas de pintura **sem** tinta de fundo rica em zinco, aplicados em superfícies de aço-carbono (*);
- esquemas de pintura **com** tinta de fundo rica em zinco, aplicados em superfícies de aço-carbono (*);

(*). Nos casos descritos, a preparação de superfície das chapas de aço-carbono, as quais possuíam dimensões de 150 mm x 100 mm e espessura de 6,4 mm, constou de desengorduramento por meio de solventes orgânicos adequados, seguido de jateamento abrasivo ao metal branco, grau de limpeza Sa3, conforme norma ISO 8501-1 (2). O abrasivo utilizado foi granalha de aço angular e o perfil de rugosidade variou de (30 a 50) μm . No caso das tintas (a e b), em sua maioria, foi aplicada uma demão com espessura seca em conformidade com as características do produto e informações dos respectivos fabricantes.

- esquemas de pintura com tintas em pó, aplicados sobre superfícies de aço-carbono preparadas por meio de fosfatização e por meio de jateamento abrasivo, tal como mencionado anteriormente e,

f) esquemas de pintura aplicados sobre superfícies ferrosas preparadas por meio de ferramentas mecânicas, grau de limpeza CSt3, conforme norma ISO 8501-1 (2), antes e após a realização de um ensaio cíclico de corrosão.

3.2 - Ensaio de aderência realizado (método de resistência à tração)

O ensaio de aderência pelo método de resistência à tração foi realizado segundo a norma ASTM D 4541-A4 (1), por meio do equipamento PATTI[®]. Além dos valores da tensão de ruptura, em MPa, também se avaliou a natureza da “falha de aderência”, conforme descrito na Tabela 1 e mostrado de forma esquemática na Figura 2, considerando-se um esquema de pintura com duas demãos de tintas: B e C. Vale destacar, mais uma vez que, conforme informado anteriormente, o termo “falha de aderência” utilizado neste trabalho refere-se ao local onde ocorreu a ruptura que originou o desprendimento do pino metálico da superfície.

Tabela 1 - Descrição da natureza da “falha de aderência”

Classificação	Natureza da Falha
A	falha coesiva do substrato
A/B	falha adesiva entre o substrato e a primeira camada do revestimento
B	falha coesiva da primeira camada do revestimento
B/C	falha adesiva entre as camadas B e C
C	falha coesiva da camada C
C/Y	falha adesiva entre a última camada de tinta e o adesivo
Y	falha coesiva do adesivo
Y/Z	falha adesiva entre o adesivo e o carretel (“dolly”)

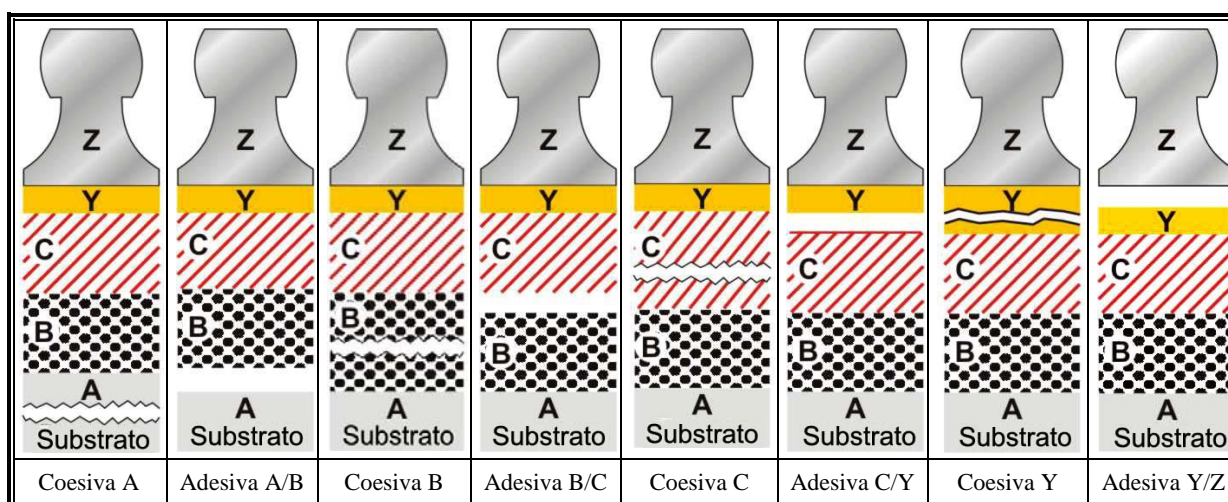


Figura 2 – Ilustração esquemática dos tipos de “falha de aderência”

3.3 - Resultados dos ensaios de aderência e considerações técnicas

Nos itens a seguir serão apresentados os resultados dos ensaios de aderência realizados nas tintas e nos esquemas de pintura citados no item 3.1. Para facilitar o entendimento do presente trabalho, a descrição, bem como os respectivos códigos, e as considerações técnicas a respeito

dos resultados dos ensaios de aderência serão apresentados de forma conjunta, em cada item correspondente, para cada tipo de revestimento.

3.3.1 - Tintas de acabamento

A descrição básica das tintas de acabamento, utilizadas nos estudos realizados, está mostrada na Tabela 2, assim como o valor do brilho inicial das mesmas, em unidades de brilho (UB), o qual foi determinado de acordo com a norma ASTM D 523 (3), usando o ângulo de 60°. A inserção dos valores de brilho na Tabela teve como objetivo informar, pelo menos, uma propriedade importante de caracterização das tintas, haja vista que o brilho depende, em muito, da concentração volumétrica de pigmento (CVP) e esta, por sua vez, pode influenciar na coesão da película e, portanto, nos valores de tensão de ruptura.

Tabela 2 – Descrição das tintas de acabamento

Tinta	Descrição	Brilho (UB) ASTM D 523 (3)
ALQ	Tinta de acabamento alquídica, longa em óleo de soja	82
BCI	Tinta de acabamento borracha clorada insaponificável	53
PU.AC	Tinta de acabamento poliuretano acrílico alifático (resina acrílica e poliisocianato alifático)	90
EP.da	Tinta de acabamento epóxi-poliamida (baixa espessura)	100
EP.na	Tinta de acabamento epóxi-poliamina (baixa espessura)	97
EP.HB.da	Tinta de acabamento epóxi-poliamida de alto teor de sólidos (alta espessura)	Não foi medido
EP.HB.na	Tinta de acabamento epóxi-poliamina de alto teor de sólidos (alta espessura)	97
PSA	Tinta de acabamento polisiloxano acrílico	92
PSE	Tinta de acabamento polisiloxano epóxi	94
PAS	Tinta de acabamento poliaspártica (éster poliaspártico + poliisocianato alifático)	86
EP.AH.da	Tinta de acabamento epóxi-alcatrão de hulha, curada com poliamida	50
EP.AH.na	Tinta de acabamento epóxi-alcatrão de hulha, curada com poliamina	65

Na Tabela 3, apresentam-se os resultados dos ensaios de aderência realizados nas tintas de acabamento, descritas na Tabela 2, referentes à condição inicial, ou seja, após a aplicação das mesmas sobre as superfícies de aço-carbono.

Tabela 3 – Resultados de ensaios de aderência em tintas de acabamento (condição inicial)

Tinta	EFS total (μm)	Resistência à tração (ASTM D 4541)	
		Tensão de ruptura (MPa)	“Natureza da “Falha”
ALQ	35	6 a 23 ⁽¹⁾	B
ALQ ⁽²⁾	60	5 a 15 ⁽¹⁾	B
BCI	70	8 a 12	50% A/B; 50% B
PU.AC ⁽²⁾	115	20 a 23	B
PAS	135	15 a 17	60% Y/Z; 40% B
EP.da	85	12 a 14	Y/Z
EP.na	80	20 a 24	B
EP.HB.da ⁽²⁾	250	18 a 22	B
EP.HB.na	120	15 a 36	Y; B/Y; Y/Z
PSA	65	16 a 20	B
PSE	135	16 a 20	Y/Z
EP.AH.da	140	15 a 17	B
EP.AH.na	200	17 a 21	B

⁽¹⁾ Tempos de cura variáveis; ⁽²⁾ Foram aplicadas duas demãos de tinta

3.3.1.1 - Considerações técnicas

Analisando os resultados apresentados na Tabela 3, observa-se que os valores de tensão de ruptura variam de uma tinta para outra, em função de diversos fatores, como por exemplo, do tipo de resina, da espessura de película e do tempo de cura. Neste sentido, considerando-se o método em questão e os resultados obtidos, os comentários são os seguintes:

- ✓ **Tinta alquídica (ALQ):** os valores de tensão de ruptura podem variar dentro de uma faixa muito grande, em função da espessura da película e do tempo de cura da mesma. Isto se deve ao fato de que a cura da película desta tinta ocorre através de reação com o oxigênio do ar (O_2). O tempo de cura influenciará a coesão, haja vista que tal propriedade tende a aumentar com o tempo de exposição ao meio ambiente. Além disso, uma espessura excessiva da película dificultará o acesso de oxigênio às camadas inferiores, o que tende a retardar o processo de cura, ocasionando, portanto, menor coesão à película. Isto fica bem caracterizado pelos valores apresentados na Tabela 3, onde a espessura mais baixa, para um mesmo tempo de cura, conduz a valores maiores de tensão de ruptura, o que também está coerente com os resultados mostrados anteriormente na Figura 1.
- ✓ **Tinta de borracha clorada (BCI):** como é conhecido, este tipo de tinta possui um mecanismo de secagem e cura através do simples processo de evaporação de solventes. Os valores de tensão de ruptura variaram numa faixa não muito elevada (8 a 12) MPa, em função do tempo de cura, e as tintas ensaiadas no CEPTEL apresentaram falhas do tipo A/B e B. Embora o tipo de falha A/B não fosse esperado, o fato é que, dependendo da formulação da tinta, é possível obter este tipo de comportamento, devido às pobres

características de umectação do substrato por parte da resina de borracha clorada. No passado, algumas empresas utilizavam a resina de borracha clorada em conjunto com resinas óleo-resinosas, com o objetivo de melhorar a flexibilidade da película e a aderência aos substratos metálicos. Se por um lado havia melhoria nas propriedades citadas, por outro, a resistência química da película era reduzida, especialmente quando esta era exposta a condições alcalinas.

- ✓ **Tinta de poliuretano acrílico alifático (PU.AC):** esta tinta apresentou valores de tensão de ruptura elevados e com natureza de falha B (coesiva da película de tinta). Como descrito anteriormente, o tempo de cura da película e os parâmetros de formulação podem, obviamente, ter uma leve a moderada influência nos valores de tensão de ruptura.
- ✓ **Tinta poliaspártica (PAS):** trata-se de uma tinta relativamente nova e, no mercado brasileiro, ainda é pouco conhecida. Uma das grandes vantagens desta tinta de acabamento, além do alto teor de sólidos e alta espessura por demão, é a sua excelente velocidade de secagem e cura. Com cerca de 24 horas de aplicação, esta tinta apresenta elevada dureza superficial. Os valores de tensão de ruptura obtidos foram bastante satisfatórios, ou seja, altos e com tipos de falha Y/Z e B.
- ✓ **Tinta epóxi-poliamida de baixa espessura (EP.da):** os valores de tensão de ruptura estão dentro de uma faixa aceitável, embora pudessem ser maiores, haja vista que a natureza da “falha de aderência” foi do tipo Y/Z (adesivo/carretel). Portanto, se houvesse necessidade de se obter valores mais elevados, o ensaio de aderência em questão teria que ser repetido com outro tipo de adesivo e/ou preparando-se melhor a superfície do carretel, a fim de que a “falha de aderência” não fosse dos tipos B/Z (tinta/adesivo), Y/Z (adesivo/carretel) e Y (coesiva do adesivo).
- ✓ **Tinta epóxi-poliamina de baixa espessura (EP.na):** os valores de tensão de ruptura foram elevados e a natureza da “falha de aderência” foi do tipo B (coesiva da tinta). Os valores elevados de tensão de ruptura e os tipos de “falha de aderência” observados são indicativos de uma excelente coesão e aderência do revestimento ao substrato metálico.
- ✓ **Tinta epóxi-poliamida de alto teor de sólidos (EP.HB.da):** a exemplo da tinta anterior EP.na, os valores de tensão de ruptura foram, relativamente, altos e a natureza da falha do tipo B (coesiva da tinta). Trata-se de uma situação bastante comum aos revestimentos epoxídicos, mostrando assim que a película da tinta em questão, além de excelente aderência ao substrato, possui coesão elevada. Porém, como descrito em itens anteriores, esta última propriedade depende em muito da formulação da tinta, sobretudo no que diz respeito à concentração volumétrica de pigmento (CVP).
- ✓ **Tinta epóxi-poliamina de alto teor de sólidos (EP.HB.na):** como se observa, os valores de tensão de ruptura foram elevados e variaram numa faixa bastante ampla. Com alguns produtos chegou-se a atingir valores de até 36 MPa e com falhas do tipo Y, B/Y e Y/Z. Portanto, tal como explicado anteriormente, esta ampla faixa de tensão de ruptura pode ser resultado de vários parâmetros de formulação, dentre os quais pode-se citar: o tipo de agente de cura, a relação estequiométrica entre o(s) agente(s) de cura e a resina epóxi e a concentração volumétrica de pigmento (CVP).

- ✓ **Tintas de polisiloxano acrílico (PSA) e polisiloxano epóxi (PSE):** ambas as tintas apresentaram valores de tensão de ruptura elevados e com natureza de “falha de aderência” diferente de A/B (substrato/tinta). Portanto, com boas propriedades de aderência ao substrato e de coesão de ambos os revestimentos.
- ✓ **Tintas epóxi-alcatrão de hulha curada com poliamida (EP.AH.da) e epóxi-alcatrão de hulha curada com poliamina (EP.AH.na):** ambas apresentaram valores de tensão de ruptura elevados e com natureza de “falha de aderência” do tipo B (coesiva da tinta). No caso da tinta EP.AH.na, os valores de tensão de ruptura foram ligeiramente superiores ao da tinta EP.AH.da e isto pode ser atribuído ao agente de cura poliamina que conduz à obtenção de películas mais duras e com coesão maior do que os agentes de cura a base de poliamida. Porém, é sempre importante ter-se em mente que os parâmetros de formulação podem influir nos resultados do ensaio de aderência de ambos os revestimentos.

3.3.2 - Tintas de Fundo

Na Tabela 4 apresenta-se a descrição básica das tintas de fundo, cujos resultados de aderência, referentes à condição inicial, são mostrados na Tabela 5.

Tabela 4 – Descrição básica das tintas de fundo

Tinta	Descrição
EMA.na (N2288)⁽¹⁾	Tinta de fundo epóxi mástique alumínio curada com poliamina e de alto teor de sólidos
EP.FZn.da (N2630)⁽¹⁾	Tinta de fundo epóxi-poliamicida pigmentada com fosfato de zinco
EP.Ox.Fe.da (N1202)⁽¹⁾	Tinta de fundo epóxi-poliamicida, de baixa espessura, pigmentada com óxido de ferro vermelho.
EP.Zn.da (N1277)⁽¹⁾	Tinta de fundo epóxi rica em zinco, curada com poliamida
ET.Zn (N1661)⁽¹⁾	Tinta de fundo rica em zinco à base de silicato de etila, com 75% de zinco metálico na película seca
MCU85	Tinta de fundo rica em zinco monocomponente à base de poliisocianato, de cura com umidade do ar e com 85% de zinco metálico na película seca

⁽¹⁾ Normas da PETROBRAS

Tabela 5 – Resultados dos ensaios de aderência em tintas de fundo (condição inicial)

Tinta	EFS total (μm)	Resistência à tração (ASTM D 4541)	
		Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da “Falha”
EMA.na	130	11 a 15	B
EP.FZn.da	180	20 a 26	B
EP.Ox.Fe.da	80	15 a 18	B
EP.Zn.da	80	12 a 17	B
ET.Zn (BU48) ⁽¹⁾	110	9 a 12	B
ET.Zn (AU48) ⁽²⁾	110	12 a 17	Y
MCU85	70 a 90	16 a 24	Y; B

⁽¹⁾ BU48 refere-se à cura da tinta em condição de baixa umidade (25% de umidade relativa) por 48 h

⁽²⁾ AU48 refere-se à cura da tinta em condição de alta umidade (95% de umidade relativa) por 48 h

3.3.2.1 - Considerações técnicas

Os comentários a respeito dos resultados dos ensaios de aderência, apresentados na Tabela 5, são os seguintes:

- ✓ **Tinta epóxi mástique alumínio curada com poliamina (EMA.na):** os valores de tensão de ruptura variaram entre (11 e 15) MPa e com natureza de “falha de aderência” do tipo B (coesiva da película). A ligeira variação observada nos valores de tensão de ruptura pode estar associada a vários fatores de formulação, como por exemplo, à concentração volumétrica de pigmento (CVP), ao tipo de agente de cura e a relação estequiométrica entre a resina epóxi e o agente de cura. Além disso, é importante lembrar que o tempo de cura das películas também pode interferir no valor de tensão de ruptura.
- ✓ **Tintas epoxídicas pigmentadas com fosfato de zinco (EP.FZn.da) e com óxido de ferro (EP.Ox.Fe.da):** ambas as tintas apresentaram valores de tensão de ruptura elevados, nas faixas de 20 MPa a 26 MPa e 15 MPa a 18 MPa, respectivamente, e natureza de falha do tipo B (coesiva da película). Portanto, resultados excelentes em termos qualitativos e quantitativos.
- ✓ **Tinta de fundo epóxi-poliamida rica em zinco (EP.Zn.da):** os valores de tensão de ruptura variaram desde 12 MPa até 17 MPa e com natureza de falha do tipo B (coesiva da película). São resultados normais para este tipo de tinta, principalmente por ser uma tinta que possui a relação concentração volumétrica de pigmento/concentração volumétrica de pigmento crítica (CVP/CVPC) bastante elevada, fato este que tende a proporcionar películas com menor coesão.
- ✓ **Tintas de fundo ricas em zinco a base de silicato de etila [ET.Zn (BU48)] e [ET.Zn (AU48)]:** neste caso, o que se tem na realidade é uma tinta rica em zinco a base de silicato de etila curada, durante 48 horas de exposição, sob duas condições de umidade: baixa umidade [(20 a 25) % e (29±1) °C] e alta umidade [±95 % e (29±1) °C]. No primeiro caso, a tinta correspondente é a ET.Zn (BU48), enquanto que no segundo é a

ET.Zn (AU48). No estudo em que estas tintas foram utilizadas, o objetivo foi avaliar como a umidade do meio influenciava na cura da película.

Como pode ser observado na Tabela 5, para um mesmo tempo de exposição, a umidade mais elevada acarreta um grau de cura maior à película e isto fica claro não só pelo maior valor de tensão de ruptura (12 MPa a 17 MPa para alta umidade e 9 MPa a 12 MPa para baixa umidade), mas também pela natureza da falha. Sob condições de baixa umidade, a falha foi de natureza coesiva (B) da tinta de zinco, enquanto que sob condições de alta umidade, foi coesiva do adesivo (Y). Do ponto de vista teórico, estes resultados já eram esperados, haja vista que o mecanismo de cura das tintas a base silicato de etila envolve uma reação de hidrólise. Portanto, quanto mais alta a umidade mais rápida será a cura da película e, como consequência, melhor a coesão da mesma.

Mais uma vez, é importante destacar que, além das condições de exposição (umidade relativa e temperatura), os valores de tensão de ruptura podem variar em função da espessura e de diversos parâmetros de formulação, principalmente no caso das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila. A relação CVP/CVPC e o grau de hidrólise da resina, por exemplo, são também dois fatores importantes no processo de cura das películas e, portanto, podem afetar os valores de tensão de ruptura.

- ✓ **Tinta de fundo rica em zinco monocomponente a base de poliisocianato (MCU85):** os valores de tensão de ruptura foram elevados, principalmente por se tratar de uma tinta rica em zinco, que possui uma alta razão CVP/CVPC, em função do elevado teor de zinco metálico na película seca (85 %). Como a resina da tinta é à base de poliisocianato, o mecanismo de cura da película envolve uma reação química com a umidade do ar. Logo, o tempo de cura e a espessura da película podem conduzir a valores de tensão de ruptura ligeiramente diferentes, mas todos dentro de níveis aceitáveis. Basta observar que, além dos valores elevados de tensão de ruptura, observou-se, em alguns casos, falha de natureza coesiva do adesivo (Y).

3.3.3 - Esquemas de pintura com tintas em pó

Na Tabela 6, apresenta-se a descrição das tintas em pó, utilizadas nos esquemas de pintura, das Tabelas 7 e 8, em que se observam os resultados dos ensaios de aderência, referentes à condição inicial e após a realização de um ensaio cíclico de corrosão, respectivamente, com os esquemas de pintura elaborados com as tintas descritas na Tabela 6. O ensaio cíclico de corrosão consistiu na exposição de corpos-de-prova às condições de agressividade descritas abaixo, durante o período de 4355 h (13 ciclos).

- 7 dias de exposição à radiação ultravioleta (UV-B) e condensação de umidade (ciclo de 8 h de UV-B e 4 h de condensação), conforme norma ASTM G 154 (4);
- 1 dia à baixa temperatura (≈ -10 °C), em *freezer* e,
- 6 dias de exposição em câmara de névoa salina contínua, em conformidade com a norma ASTM B 117 (5).

Tabela 6 – Descrição das tintas em pó

Tinta	Descrição
EP.b	Tinta de fundo em pó à base de resina epóxi (mecanismo de proteção anticorrosiva por barreira)
PE	Tinta de acabamento em pó à base de resina poliéster
EP.Zn	Tinta de fundo epóxi em pó, pigmentada com zinco

Tabela 7 – Resultados de aderência de esquemas de pintura com tintas em pó, referentes à condição inicial

Preparação de superfície + Esquema de pintura ⁽¹⁾	EFS total (µm)	Resistência à tração (ASTM D 4541)	
		Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da “Falha”
F ⁽²⁾ + EP.b/PE	260	18 a 20	C/Y
JA ⁽³⁾ + EP.b/PE	200	27 a 29	C (superficial)
F ⁽²⁾ + EP.Zn/PE	275	22 a 24	C/Y
JA ⁽³⁾ + EP.Zn/PE	165	21 a 23	Y

⁽¹⁾ Esquemas de pintura elaborados com as tintas em pó descritas na Tabela 6. O primeiro código refere-se à tinta de fundo e o segundo, à tinta de acabamento.

⁽²⁾ F – Fosfatização por aspersão, com fosfato tri-catiônico (Zn, Ca e Mn), à quente (50 °C).

⁽³⁾ JA – Jateamento abrasivo ao metal branco, grau Sa3 da norma ISO 8501-1 (2).

Tabela 8 – Resultados de aderência de esquemas de pintura com tintas em pó, após ensaio cíclico de corrosão

Preparação de superfície + Esquema de Pintura	EFS total (µm)	Resistência à tração (ASTM D 4541)	
		Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da “Falha”
F ⁽¹⁾ + EP.b/PE	260	16 a 18	C/Y
JA ⁽²⁾ + EP.b/PE	200	14 a 16	C/Y
F ⁽¹⁾ + EP.Zn/PE	275	15 a 17	C/Y
JA ⁽²⁾ + EP.Zn/PE	165	9 a 11	C/Y

⁽¹⁾ F – Fosfatização por aspersão, com fosfato tri-catiônico (Zn, Ca e Mn), à quente (50 °C).

⁽²⁾ JA – Jateamento abrasivo ao metal branco, grau Sa3 da norma ISO 8501-1 (2).

3.3.3.1 - Considerações técnicas

Com relação aos resultados dos ensaios de aderência, referentes à condição inicial, dos esquemas de pintura com tintas em pó, os quais estão apresentados na Tabela 7, os comentários são os seguintes:

- ✓ Pela Tabela 7 (condição inicial), pode-se observar que, para todos os esquemas de pintura, os valores de tensão de ruptura foram elevados e, em nenhum caso se observaram falhas do tipo A/B (substrato/tinta) ou entre demãos (B/C). Tais valores, associados com a “natureza da falha”, que foi do tipo C/Y, não permitem estabelecer, com segurança, uma diferença nas características dos diferentes esquemas de pintura, no que diz respeito às propriedades de aderência e de coesão dos revestimentos. Os resultados excelentes dos

esquemas de pintura em questão, com relação às propriedades de aderência e de coesão dos revestimentos, de certa forma, já eram esperados principalmente pelo fato da película das tintas em pó se formar pelo mecanismo de fusão térmica e reação química de polimerização.

- ✓ Quanto aos resultados obtidos com os mesmos esquemas de pintura após a realização do ensaio cíclico de corrosão (Tabela 8), observou-se uma redução nos valores de tensão de ruptura, em relação à condição inicial, mas ainda assim, tais valores foram altos, considerando-se as propriedades físico-químicas dos revestimentos. Além disso, um outro aspecto positivo foi que a “natureza da falha” em todos os casos foi do tipo C/Y, ou seja, entre a última camada de tinta e o adesivo. Portanto, não se observou falhas de aderência ao substrato e nem entre as demãos das tintas. A redução da tensão de ruptura, em relação à condição inicial, pode ser decorrente do processo de envelhecimento da tinta de acabamento pela radiação ultravioleta, deixando a superfície da película mais rígida e, portanto, dificultando a aderência do adesivo à mesma.

3.3.4 - Esquemas de pintura com tintas líquidas, sem tintas de fundo ricas em zinco

Na Tabela 9 apresentam-se os resultados de ensaios de aderência, referentes à condição inicial, de esquemas de pintura sem tintas de fundo ricas em zinco. A descrição básica das tintas dos esquemas de pintura foi apresentada anteriormente nas Tabelas 2 e 4.

Tabela 9 – Resultados de aderência em esquemas de pintura sem tintas de fundo ricas em zinco

Esquema Fundo/Acabamento	EFS total (μm)	Resistência à tração (ASTM D 4541)	
		Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da “Falha”
ALQ/ALQ	95	5 a 9	B
EP.FZn.da/PU.AC	240	20 a 24	B/C; B; C
EP.Ox.Fe.da/PU.AC	100	19 a 22	B
EMA.na/PU.AC	200	13 a 16	C/Y; B

3.3.4.1 - Considerações técnicas

Tomando-se como base os resultados de aderência apresentados na Tabela 9, os comentários são os seguintes:

- ✓ O esquema alquídico (ALQ/ALQ) apresentou valores de tensão de ruptura relativamente baixos, variando entre 5 MPa e 9 MPa, e natureza de falha do tipo B (coesiva da primeira demão de tinta, ou seja, da tinta de fundo). É importante ter-se em mente que os baixos valores de tensão de ruptura referem-se à coesão da película da tinta de fundo e não à aderência do revestimento ao substrato de aço-carbono. Os baixos valores de tensão de ruptura (coesão) da tinta de fundo em questão podem ser considerados normais neste esquema de pintura, haja vista que o mecanismo de cura da película, como descrito anteriormente, envolve a reação da resina alquídica com o oxigênio (O_2) do ar. Quando se aplica sobre a mesma uma tinta de acabamento, a cura da película inferior é mais lenta, devido à dificuldade de acesso de oxigênio. A tendência é que com o passar do tempo, a

coesão aumente e, como conseqüência, também os valores de tensão de ruptura. Portanto, o tempo de cura e a espessura do revestimento são fatores que influenciam na coesão dos esquemas de pintura elaborados com tintas óleo-resinosas.

Estes resultados mostram, mais uma vez, a importância de se ter uma especificação clara, quanto aos requisitos do ensaio de aderência realizado pelo método de resistência à tração, principalmente no que diz respeito à espessura e tempo de cura do revestimento, ao valor de tensão de ruptura e à “natureza da falha”.

- ✓ Os esquemas **EP.FZn.da/PU.AC** e **EP.Ox.Fe.da/PU.AC** apresentaram valores de tensão de ruptura elevados e com natureza de falha dos tipos B/C, B ou C, respectivamente. Apenas o que chama a atenção é caso do esquema **EP.FZn.da/PU.AC**, onde se observou “falha” entre a tinta de fundo e a tinta de acabamento (B/C). Obviamente, não era um resultado desejado, porém não se pode generalizar este comportamento para outros esquemas de pintura semelhantes. O que se pode ressaltar é que este tipo de falha foi observado, com certa frequência, com este tipo de tinta de fundo epóxi utilizado. Cabe aos fabricantes das tintas **EP.FZn.da** fazerem uma revisão em suas formulações, no sentido de melhorar a aderência entre demãos, caso eles também tenham detectado este tipo de comportamento..
- ✓ No que diz respeito ao esquema **EMA.na/PU.AC**, os resultados de tensão de ruptura estão coerentes com o tipo de tinta de fundo utilizado, assim como com a natureza da falha. As variações observadas são normais em função dos parâmetros de formulação, da espessura e do tempo de cura da película.

3.3.5 - Esquemas de pintura com tintas líquidas, com tintas de fundo ricas em zinco

Na Tabela 10 apresentam-se os resultados dos ensaios de aderência, referentes à condição inicial. A descrição básica das tintas dos esquemas de pintura foi apresentada anteriormente nas Tabelas 2 e 4.

Tabela 10 – Resultados dos ensaios de aderência em esquemas de pintura com tintas de fundo ricas em zinco

Esquema Fundo/Acabamento	EFS total (μm)	Resistência à tração (ASTM D 4541)	
		Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da “Falha”
EP.Zn.da/EP.HB.da/PU.AC	260	12 a 17	B
ET.Zn(AU24)⁽¹⁾/EP.da	160	13 a 15	B (superficial)
ET.Zn(AU48)⁽²⁾/EP.da	160	14 a 16	B (superficial)
ET.Zn(AU24)⁽¹⁾/EP.SS⁽³⁾	235	17 a 19	B (superficial)
ET.Zn(BU24)⁽⁴⁾/EP.da	160	7 a 9	B
ET.Zn(BU48)⁽⁵⁾/EP.da	160	8 a 10	B
ET.Zn(BU24)⁽⁴⁾/EP.SS⁽³⁾	235	12 a 13	B
MCU85/EP.HB.na/PU.AC	260	17 a 19	B
MCU85/PU.AC	150	20 a 28	B; B/C

⁽¹⁾ AU24 – Cura da tinta ET.Zn durante 24h a 95% de umidade relativa.

⁽²⁾ AU48 – Cura da tinta ET.Zn durante 48h a 95% de umidade relativa.

⁽³⁾ EP.SS – Tinta epóxi sem solvente (SS).

⁽⁴⁾ BU24 – Cura da tinta ET.Zn durante 24h a 25% de umidade relativa.

⁽⁵⁾ BU48 – Cura da tinta ET.Zn durante 48h a 25% de umidade relativa.

3.3.5.1 - Considerações técnicas

Como pode ser observado, todos os esquemas de pintura descritos na Tabela 10 possuíam tintas de fundo ricas em zinco, elaborados com diferentes tipos de resina, a saber: epóxi-poliamida (**EP.Zn.da**), silicato de etila (**ET.Zn**) e poliisocianato (**MCU85**). Obviamente, cada uma destas tintas tem particularidades específicas, principalmente no que diz respeito ao mecanismo de formação de película, e, portanto, os resultados têm que ser bem interpretados, a fim de se evitar comparações equivocadas. Mesmo porque as películas das tintas ricas em zinco, por possuírem alta razão CVP/CVPC, têm, em geral, menor coesão que a das tintas de fundo não pigmentadas com pó de zinco, principalmente a base de resina epóxi.

Com relação aos resultados apresentados na Tabela 10, os comentários são os seguintes:

- ✓ O esquema de pintura **EP.Zn/EP.HB.da/PU.AC** apresentou valores de tensão de ruptura dentro de uma faixa esperada, assim como o tipo de falha (coesiva B, ou seja, da tinta de zinco). Tratam-se, portanto, de valores típicos de tintas epoxídicas ricas em zinco, com elevado teor de zinco metálico na película seca, que no caso em questão foi de 88 %.
- ✓ O esquema de pintura **MCU85/PU.AC** apresentou valores de tensão de ruptura elevados e com falha, predominantemente, coesiva da tinta de fundo rica em zinco (B), o que também já era esperado.
- ✓ No caso dos esquemas de pintura com tintas de fundo ricas em zinco a base de silicato de etila, o ensaio de aderência em questão permitiu estabelecer diferenças significativas no que diz respeito à influência da umidade e do tempo de cura na coesão dos revestimentos, em função do efeito causado à película da tinta de fundo. Por exemplo, como em todos os

casos a natureza da “falha” foi coesiva, para se verificar o efeito da umidade, basta comparar os valores de tensão de ruptura dos esquemas **ET.Zn(BU.24)/EP.da** (7 MPa a 9 MPa), e **ET.Zn(AU.24)/EP.da** (13 MPa a 15 MPa). Ou seja, a cura da tinta etil silicato de zinco sob condições de umidade mais elevada resultou numa maior coesão da película.

- ✓ Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram ainda a influência das tintas epoxídicas (com e sem solvente) aplicadas sobre a tinta de fundo rica em zinco à base de silicato de etila, na coesão dos revestimentos correspondentes. Neste sentido, pode-se observar que a tinta de acabamento epóxi sem solvente (**SS**) proporcionou, em relação à tinta de acabamento com solvente **EP.da**, a obtenção de maiores valores de tensão de ruptura, para uma mesma condição de umidade e tempo de cura da tinta etil silicato de zinco. No caso do esquema **ET.Zn.(BU24)/EP.da** o valor foi de (7 a 9) MPa, enquanto que no esquema **ET.Zn.(BU24)/EP.SS**, de (12 a 13) MPa, para a mesma natureza de “falha de aderência”. Isto, de certa forma, sinaliza que o(s) solvente(s) da tinta que é aplicada sobre a de etil silicato de zinco pode, dependendo do tipo, afetar a coesão superficial desta última (6).

3.3.6 - Esquemas de pintura aplicados em superfícies de aço-carbono com grau de limpeza CSt3

Nas Tabelas 11 e 12 apresentam-se os resultados de ensaios de aderência, referentes à condição inicial e após um ensaio cíclico de corrosão, respectivamente, de esquemas de pintura aplicados em chapas de aço-carbono oxidadas, preparadas por meio de ferramentas mecânicas, com grau de limpeza CSt3, conforme norma ISO 8501-1 (2). A descrição das tintas dos esquemas de pintura foi apresentada nas Tabelas 2 e 4. O ensaio cíclico de corrosão consistiu na exposição de corpos-de-prova revestidos às condições de agressividade descritas a seguir, durante o período de 3407 h (10 ciclos).

- 7 dias de exposição à radiação ultravioleta (UV-B) e condensação de umidade (ciclo de 8 h de UV-B e 4 h de condensação), conforme norma ASTM G 154 (4);
- 1 dia à baixa temperatura (≈ -10 °C), em *freezer* e,
- 6 dias de exposição em câmara de névoa salina contínua, em conformidade com a norma ASTM B 117 (5).

Tabela 11 – Resultados dos ensaios de aderência de esquemas de pintura aplicados em superfícies de aço-carbono com grau de limpeza CSt3 (condição inicial)

Esquema Fundo/Intermediária/Acabamento	EFS total (μm)	Resistência à tração (ASTM D 4541)	
		Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da “Falha”
EMA.na/EP.HB.na/PU.AC	280	15 a 21	B ou D
EP.Zn.da/EP.HB.da/PU.AC	250	14 a 15	B
MCU85/EP.HB.na/PU.AC	250	15 a 19	B

Tabela 12 – Resultados de ensaios de aderência em esquemas de pintura aplicados em superfícies de aço-carbono, com grau de limpeza CSt3, após ensaio cíclico de corrosão

Esquema Fundo/Intermediária/Acabamento	EFS total (μm)	Resistência à tração (ASTM D 4541)	
		Tensão de ruptura (MPa)	Natureza da "Falha"
EMA.na/EP.HB.na/PU.AC	280	18 a 21	A/B e/ou B
EP.Zn.da/EP.HB.da/PU.AC	250	13 a 14	B
MCU85/EP.HB.na/PU.AC	250	11 a 12	A/B

3.3.6.1 - Considerações técnicas

Com relação aos resultados apresentados na Tabela 11, ou seja, na condição inicial, os comentários são os seguintes:

- ✓ Quanto ao esquema **EMA.na/EP.HB.na/PU.AC**, bastante tradicional na pintura de manutenção industrial, observa-se que, este apresentou valores de tensão de ruptura altos e a natureza da "falha" foi coesiva de uma das camadas de tinta do revestimento. Ou seja, não houve desprendimento do revestimento ao substrato (A/B) e nem entre as demãos das tintas. Este comportamento está coerente com as características físico-químicas do revestimento em questão, em se tratando de condição inicial, ou seja, antes da realização do ensaio de corrosão.
- ✓ No que diz respeito aos outros dois esquemas de pintura, **EP.Zn.da/EP.HB.da/PU.AC** e **MCU85/EP.HB.na/PU.AC**, os resultados referentes à condição inicial, evidenciam boas propriedades de aderência e de coesão dos revestimentos. Além dos altos valores de tensão de ruptura, a natureza da falha foi do tipo coesiva das tintas de fundo ricas em zinco (B), o que já era esperado em função das características físicas das mesmas, como por exemplo, sua alta concentração volumétrica de pigmento (CVP).

No que diz respeito aos resultados de aderência dos três esquemas de pintura em questão, após o ensaio cíclico de corrosão, os quais estão apresentados na Tabela 12, observa-se que:

- ✓ O esquema de pintura **EMA.na/EP.HB.na/PU.AC** não apresentou variações significativas nos valores de tensão de ruptura. Contudo, convém ressaltar que o tipo de "falha" foi, predominantemente, A/B (substrato/tinta de fundo). Isto é uma indicação importante pois mostra que, provavelmente, algum processo de corrosão ocorreu na interface revestimento/substrato. Mais uma vez, constata-se que, neste tipo de ensaio é importante considerar não só o valor da tensão de ruptura, mas também a natureza e/ou local da "falha", ou seja, onde ocorreu o rompimento.
- ✓ O esquema de pintura **MCU85/EP.HB.na/PU.AC** apresentou uma redução nos valores de tensão de ruptura, em relação à condição inicial. Aqui também é importante destacar que a natureza da "falha" foi A/B, ou seja, desprendimento do revestimento diretamente do substrato. Este comportamento mostra como a análise da "falha" é importante no processo de avaliação dos resultados de aderência. Antes da realização do ensaio de corrosão, a natureza da falha foi do tipo B (coesiva) e após a conclusão do mesmo, do tipo A/B. Mesmo estando os valores de tensão de ruptura dentro de uma faixa aceitável,

após a conclusão do ensaio, o fato é que o tipo de falha observada (A/B) sinaliza que algum processo de degradação (provavelmente corrosão) ocorreu na interface substrato/revestimento.

- ✓ O esquema de pintura **EP.Zn.da/EP.HB.da/PU.AC** não apresentou variações significativas nos valores de tensão de ruptura e, além disso, a natureza da falha foi coesiva B, ou seja, da tinta de fundo epóxi rica em zinco. Portanto, um comportamento bastante positivo para um esquema de pintura, principalmente pelo fato de ter sido aplicado sobre o grau de limpeza CSt3 e submetido a um ensaio cíclico de corrosão bastante agressivo.

4 - Conclusões

Com base no conteúdo apresentado no presente trabalho, pode-se concluir que:

- ✓ Os resultados e as considerações técnicas podem ser bastante úteis na elaboração de especificações técnicas de tintas e de esquemas de pintura, no que diz respeito ao ensaio de aderência pelo método de resistência à tração. Além disso, podem também auxiliar os técnicos da área de revestimentos por pintura na avaliação da aderência, nos casos em que eles não disponham de especificações técnicas. É importante ressaltar que os valores de tensão de ruptura foram obtidos com o equipamento PATTI[®], previsto na norma ASTM D 4541-A4(1). Portanto, os mesmos não podem ser comparados com os valores obtidos com outros tipos de equipamento, o que, inclusive, já foi observado em trabalho realizado anteriormente (7).
- ✓ Em função de diversos fatores envolvidos na realização do ensaio de aderência em questão, é importante que as especificações técnicas, de tintas e de esquemas de pintura, sejam bastante claras no que diz respeito aos requisitos técnicos a serem atendidos (tensão de ruptura, natureza da “falha”, etc.) e também com relação a determinadas condições que podem influenciar os resultados, como por exemplo espessura do revestimento e tempo de cura do mesmo para a realização do ensaio.
- ✓ O ensaio de aderência pelo método de resistência à tração também se mostrou uma ferramenta importante na avaliação da cura de tintas, como ocorreu nos casos das tintas alquídica e etil silicato de zinco. Em ambos os casos, ficou evidenciado que os valores de tensão de ruptura dependem, dentre outros fatores, da coesão da película. Além disso, através dele, pode-se, em alguns casos, detectar a ocorrência de processos de degradação na interface substrato/revestimento.
- ✓ A análise da natureza da “falha de aderência” e o valor numérico da tensão de ruptura são dois fatores fundamentais na avaliação das propriedades de adesão e de coesão dos revestimentos. Portanto, não podem ser considerados isoladamente na avaliação de tais propriedades.

5 - Referências Bibliográficas

- (1) ASTM D 4541: “Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers”, Philadelphia, 2005.
- (2) ISO 8501-1: “Preparation of Steel Surfaces Before Application of Paints”, ISO, Genève, Switzerland, 1988.
- (3) ASTM D 523, “Standard Test Method for Specular Gloss”, Philadelphia, 2008.
- (4) ASTM G 154, “Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials”, Philadelphia, 2006.
- (5) ASTM B 117, “Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus”, Philadelphia, 1994.
- (6) Fragata, F. et al., Influência da umidade na cura da tinta de fundo rica em zinco à base de silicato de etila, 29º COBRASCORR, ABRACO, Salvador, 2009.
- (7) F. L. FRAGATA; A. P. ORDINE; C. C. Amorim; O. Ferraz. Ensaios de Aderência de Esquemas de Pintura pelo Método de Tração (*pull-off*) - Avaliação de Fatores que Influenciam os Resultados, Corrosão e Protecção de Materiais, v. 27, p. 122-129, 2008.