

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo da TSR de Tintas em Pó

Dissertação de Mestrado

De

Paulo Alexandre Melo Silva

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN Industrial Coatings S.A.



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Orientador na CIN: Eng. Mário João Azevedo



Departamento de Engenharia Química



Fevereiro de 2019

“Que do saber e do empenho resulte a arte e o engenho!”

Tiago Vilas Boas

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero felicitar a CIN e a FEUP, em particular o Departamento de Engenharia Química e o próprio MIEQ, por apoiarem a realização de dissertações em ambiente empresarial, algo que acrescenta muito valor à formação académica. Deixar ainda uma palavra de enorme orgulho pela casa e pelo curso que me formou, não só como Engenheiro, mas como pessoa.

Na vertente académica deixo uma palavra de apreço ao meu orientador, Professor Adélio Mendes, que, com a sua exigência e capacidade de idealização, permitiu que esta dissertação fosse sempre mais além do esperado. O Professor Adélio Mendes, orientador desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado pela Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC). Ao professor Joaquim Mendes, pela cedência da câmara termográfica e à professora Joana Peres pelo auxílio nos tratamentos estatísticos. Ao Investigador Jeffrey Capitão, ao estudante de Doutoramento Seyedali Emami e à Doutora Mafalda Pereira por me auxiliarem em todos os ensaios realizados no laboratório do LEPABE, no UPTec. Ao Engenheiro Luís Carlos, pela cedência do anemómetro, e à Doutora Ana Gomes, da ARCP, pela cedência do emissómetro. Para todos estes, e para todos os docentes e técnicos envolvidos na minha formação, deixo os mais sinceros agradecimentos por me prepararem para este momento.

Na vertente empresarial não posso deixar de realçar a disponibilidade e todo o conhecimento transmitido pelo meu orientador, Engenheiro Mário João Azevedo, permitindo que esta dissertação se enquadrasse quer com os meus objetivos, quer com os da empresa. A todas as chefias, que me fizeram sentir o mais confortável possível no mundo empresarial. Um agradecimento especial às Engenheiras Raquel Moura e Diana Valdoleiros por toda a disponibilidade, bem como aos colaboradores do I&D, Colorimetria, Assistência Técnica e Controlo de Qualidade. A toda a fábrica Megadur pela criação de um ótimo ambiente de trabalho. Às Engenheiras Manuela Azevedo e Fernanda Oliveira, bem como aos restantes estagiários, por proporcionarem uma ótima receção a esta empresa.

A nível familiar tenho que agradecer aos meus pais, à minha irmã e à minha namorada pelo apoio nas horas mais difíceis e por me proporcionarem as melhores condições possíveis, permitindo-me a execução um ótimo trabalho.

Aos amigos que me veem finalizar um percurso, iniciado com eles há 17 anos atrás. Aos amigos que nos fazem desanuiar e perceber que a vida vai muito além do trabalho. Aos amigos que são um exemplo de vida. Aos aleatórios que terminam comigo este percurso, e se mantiveram ao meu lado direito em todas as aulas.

Resumo

O estudo da reflexão solar total (TSR) de tintas em pó foi desenvolvido em parceria com a CIN Industrial Coatings. O objetivo deste estudo é possibilitar a otimização das formulações das suas tintas em pó na relação custo-desempenho. O desempenho das tintas em pó, para projetos de arquitetura, é avaliado consoante o desempenho em testes de envelhecimento natural. Neste caso, o teste é realizado na Florida, Estados Unidos da América. A necessidade de compreender qual a razão para produtos com composições semelhantes apresentarem estabilidades diferentes é a finalidade desta tese.

As tintas em pó surgiram em 1950. Este tipo de revestimentos é utilizado para superfícies metálicas com fins funcionais, mas também decorativos, sejam eles para interior ou exterior. Apresentam vantagens, face aos revestimentos líquidos, pela não utilização solventes e pelos reduzidos desperdícios na sua aplicação. Em particular, o mercado para o revestimento do alumínio para arquitetura exige a utilização de produtos certificados. A GSB e a QUALICOAT são duas entidades internacionais responsáveis por essa certificação. Exigem que os produtos passem por uma série de testes de resistência mecânica, química e ao envelhecimento, em especial o envelhecimento natural na Florida. Este ambiente é bastante exigente para os revestimentos dada a intensidade dos fatores climáticos.

A avaliação dos dados de envelhecimento natural permitiu verificar que, a degradação das tintas obtida ao final de 12 meses, na Florida, assemelha-se à degradação obtida em Portugal, ao final de 24 meses. Este estudo permitiu concluir que, o desempenho das tintas em pó em envelhecimento natural é influenciado pela TSR e pela fração de carga e de dióxido de titânio. Produtos com TSR inferior atingem temperaturas de superfície superiores e demonstram menor estabilidade. Tintas com TSR inferior a 12,1% apresentam níveis de degradação superiores ao aceitável. Quando comparadas as temperaturas de superfície e de transição vítrea, verificou-se que as tintas permanecem normalmente no estado vítreo. Nesse estado há uma maior acumulação de tensões quando as tintas são submetidas a variações de temperatura. Tintas em pó com uma fração normalizada de carga inferior a 0,5 demonstram boa estabilidade e tintas com elevada quantidade de dióxido de titânio apresentam maior estabilidade. A formação de radicais livres na superfície não é um fator que comprometa o desempenho destes produtos.

Os ensaios normalizados de envelhecimento acelerado em câmaras com lâmpadas de UV fluorescentes ou em câmaras com lâmpadas de xénon não simulam o ambiente natural. Como alternativa foi testado um novo procedimento em câmaras com lâmpadas de xénon. Os resultados obtidos continuam distantes dos obtidos em envelhecimento natural.

Palavras Chave: Tintas em Pó; TSR; Envelhecimento Natural; Envelhecimento Acelerado; Estabilidade

Abstract

A study of total solar reflection (TSR) of powder coatings was developed in partnership with CIN Industrial Coatings. The main goal of this study is to enable the optimization of the formulations in cost-performance relation. The performance of powder coatings for architectural projects is evaluated by their performance in natural aging tests. In this case, the test is performed in Florida, United States of America. The need to understand why products with similar compositions have different stabilities is the reason for this thesis.

The powder coatings appeared in 1950. This type of coating is used for metal surfaces with functional or decorative purposes in both interior and exterior applications. Some advantages over liquid coatings include not using solvents and have reduced wastes in their applications. The market for coatings on aluminum requires the use of certified products. GSB and QUALICOAT are international entities responsible for the attribution of quality labels to powder coatings. They require that the products experience a series of mechanical, chemical and aging tests, especially the natural aging in Florida, since its climate is very severe to the coatings.

The assessment of the natural aging data leads to the conclusion that paint degradation at the end of 12 months in Florida is similar to the degradation at the end of 24 months in Portugal. This study allows to understand the influence that TSR and the titanium dioxide fraction have on exterior stability. Products with lower TSR reach higher surface temperatures and lower stability. Paints with TSR inferior to 12,1 % have degradation levels higher than those acceptable. The comparison between the glass transition temperatures with the surface temperature shows that the paints are usually in the glassy state. While they are in said state, they are submitted to temperature differences, where they accumulate higher tensions. Powder coatings with a normalized fraction of fillers of less than 0,5 have good stability. Paints with a high amount of titanium dioxide have higher stability. The formation of free radicals on the surface of titanium dioxide is not a factor that compromises product performance.

Accelerated aging tests in chambers with fluorescent UV or xenon lamps do not simulate the natural environment. As an alternative, a new procedure has been tested in chambers with xenon lamps. The results obtained are still far from those obtained in natural aging.

Keywords: Powder Coatings; TSR; Natural Aging; Accelerated Aging; Stability

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

X

Paulo Alexandre Melo Silva

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Tintas em pó	4
2.1.1	História e Mercado	4
2.1.2	Matérias-primas	5
2.1.3	Processo produtivo, método de aplicação e de cura	7
2.1.4	Vantagens e Desvantagens das tintas em pó	8
2.2	Certificação da Qualidade	9
2.2.1	Testes laboratoriais.....	9
2.2.2	Envelhecimento Natural	11
2.2.3	Envelhecimento Acelerado	12
2.2.4	Selos de Qualidade.....	13
2.3	Características influenciadoras da durabilidade	15
2.3.1	Reflexão Solar Total (TSR) e Temperatura de Superfície (T_s).....	15
2.3.2	Temperatura de transição vítrea (T_g)	17
2.3.3	Efeitos da Radiação Ultravioleta	18
2.3.4	Quantidade de Carga e Concentração Volumétrica de Pigmento	19
3	Materiais e Métodos	21
3.1	Espetrofotómetro UV-VIS-IV.....	21
3.2	Emissómetro	21
3.3	Calorimetria Diferencial de Varrimento	22
3.4	Medidor de Brilho	22
3.5	Cor	22
3.6	Envelhecimento acelerado	23
3.7	Validação do modelo para o cálculo da T_s	23
4	Resultados e Discussão.....	24
4.1	O efeito da TSR na Temperatura de Superfície.....	24
4.1.1	Recolha e Análise de dados climáticos	24

4.1.2	Obtenção da TSR e da emissividade para diferentes tintas em pó.....	26
4.1.3	Cálculo da Temperatura de Superfície	28
4.1.4	Validação do modelo de cálculo da temperatura superficial	31
4.2	Temperatura de Transição Vítrea e T_s dos produtos.....	31
4.3	Análise de dados de exposição natural	33
4.3.1	Comparação da degradação entre Portugal e Florida	33
4.3.2	Avaliação da degradação consoante os fatores influenciadores da durabilidade.....	35
4.3.3	Análise estatística	38
4.4	Análise de dados de envelhecimento acelerado	39
4.4.1	Câmaras de envelhecimento com lâmpadas UV fluorescentes.....	40
4.4.2	Câmara de envelhecimento com lâmpada de xénon.....	43
5	Conclusões	46
6	Avaliação do trabalho realizado.....	48
6.1	Objetivos Realizados	48
6.2	Apreciação final	48
7	Referências	49
A.	Anexos	51
A.1	Mercado de tintas em pó	51
A.2	Processo Produtivo e Método de aplicação	52
A.3	Ensaio de envelhecimento natural	53
A.4	Informação adicional a Materiais e Métodos.....	53
A.5	Dados auxiliares ao cálculo da T_s	56
B.	Apêndice.....	57
B.2	<i>Cool Pigments</i>	57
B.1	Defeitos e Efeitos	57
B.2	Breve descrição dos testes para homologação	58
B.3	Dados auxiliares ao cálculo da T_s	61
B.4	Valores de T_g obtidos por DSC.....	65
B.5	Testes estatísticos	66
B.6	Dados auxiliares aos testes de envelhecimento acelerado	68

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1 - Exemplo de aplicação de tintas em pó para o mercado de arquitetura.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2.2 - Espaço tridimensional CIELAB, para quantificação da cor - adaptado de [12].</i>	<i>10</i>
<i>Figura 2.3 - Padrão de degradação dos revestimentos face à intempérie - adaptado de [13].</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2.4 - Ciclo de reações de redução (à esquerda) e oxidação (à direita) do dióxido de titânio - adaptado de [14].</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2.5 - Reações de degradação da resina com a radiação UV - adaptado de [25].</i>	<i>19</i>
<i>Figura 4.1 - Temperatura ambiente média na Florida em 2015, 2016 e 2017 e a Média em Portugal (1971-2017).</i>	<i>24</i>
<i>Figura 4.2 - Radiação recebida por um painel com inclinação de 5° virado a sul na Florida (2015, 2016 e 2017) e a Média em Portugal (2007-2016)</i>	<i>25</i>
<i>Figura 4.3 - Humidade relativa média na Florida (2015, 2016 e 2017) e o valor Médio para Portugal (1985-2015).</i>	<i>25</i>
<i>Figura 4.4 - Velocidade média do vento na Florida (2015, 2016 e 2017) e em Portugal (2017).</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4.5 - Temperatura de painel negro na Florida para os anos 2000, 2005, 2010 e 2015.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4.6 - História da degradação do produto Vermelho em Portugal e na Florida (linha adicionada para facilitar a leitura).</i>	<i>34</i>
<i>Figura 4.7 - História da degradação do produto Azul em Portugal e na Florida (linha adicionada para facilitar a leitura).</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4.8 - Influência da TSR na durabilidade dos produtos.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4.9 - Influência da percentagem mássica de carga na durabilidade dos produtos.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4.10 - Influência do PVC na durabilidade dos produtos.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.11 - Influência da fração mássica de dióxido de titânio na durabilidade dos produtos.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4.12 - Influência da fração mássica de pigmentos orgânicos na durabilidade dos produtos.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4.13 - Ajuste aos pontos experimentais na forma linearizada e banda de confiança.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4.14 - Comparação entre retenção de brilho no ensaio de envelhecimento natural com o ensaio de QUV-B.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 4.15 - Degradação em QUV-B em função da TSR.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.16 - Degradação em QUV-B em função da quantidade de Carga.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.17 - Degradação em QUV-B em função do PVC.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.18 - Degradação em QUV-B em função da quantidade de dióxido de titânio.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.19 - Degradação em QUV-B em função da quantidade de pigmentos orgânicos.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.20 - Comparação entre retenção de brilho no ensaio de envelhecimento natural com o ensaio de xénon.</i>	<i>43</i>
<i>Figura A.1 - Volume do mercado Americano, por aplicação, 2013 - 2024 (quilotoneladas) - adaptado de [7]</i>	<i>51</i>
<i>Figura A.2 - Exemplos da aplicação das tintas em pó.</i>	<i>51</i>
<i>Figura A.3 - Esquema do processo produtivo para tintas em pó.</i>	<i>52</i>
<i>Figura A.4 - Método de aplicação por spray eletrostático.</i>	<i>52</i>

<i>Figura A.5 - Instalações do SFTS.[31]</i>	53
<i>Figura A.6 - Banco de exposição com inclinação de 5 °.[31]</i>	53
<i>Figura A.7 - Espectrofotómetro utilizado para a determinação da TSR.</i>	53
<i>Figura A.8 - Emissómetro utilizado para a determinação da emissividade.</i>	53
<i>Figura A.9 - Equipamento de DSC utilizado para a determinação da T_g.</i>	54
<i>Figura A.10 - Medidor de Brilho.</i>	54
<i>Figura A.11 - Espectrofotómetro de bancada para avaliação da cor.</i>	54
<i>Figura A.12 - Higrómetro Vaisala HM70</i>	54
<i>Figura A.13 - Câmara de envelhecimento acelerado com lâmpadas de xénon.</i>	55
<i>Figura A.14 - Câmara de envelhecimento acelerado com lâmpadas UV.</i>	55
<i>Figura A.15 - Câmara de envelhecimento acelerado com lâmpada de xénon do laboratório do LEPABE, no UPTec.</i>	55
<i>Figura B.1 - Comparação entre o uso de Cool Pigments (provete da direita) e de pigmentos tradicionais (provete da esquerda).</i>	57
<i>Figura B.2 - Efeito metalizado (à esquerda) e granulado (à direita).</i>	57
<i>Figura B.3 - No lado esquerdo superior é demonstrado o exemplo de crateras; ao seu lado é demonstrada uma contaminação; no lado esquerdo inferior o efeito da corrosão é visível; ao seu lado a ação do óleo hidráulico é observável.</i>	58
<i>Figura B.4 - Instalação usada para a comprovação do modelo de cálculo da temperatura de superfície.</i>	61
<i>Figura B.5 - Exemplo de medição da temperatura com a câmara termográfica FLIR TG165, para validação do modelo (produto Branco).</i>	62
<i>Figura B.6 - Subrotina em VBA para a aplicação mais automática da ferramenta Solver no cálculo da T_s.</i>	63
<i>Figura B.7 - Exemplo de diagrama para a determinação da T_g.</i>	65
<i>Figura B.8 - Teste de amostras emparelhadas para validação do modelo.</i>	66
<i>Figura B.9 - Teste de amostras emparelhadas entre 24 meses em Portugal e 12 meses na Florida.</i>	66
<i>Figura B.10 - Teste de amostras emparelhadas entre 26 meses em Portugal e 12 meses na Florida.</i> ...	67
<i>Figura B.11 - Tabela ANOVA obtida para o ajuste da equação (13).</i>	67
<i>Figura B.12 - Dados obtidos do modelo de regressão linear entre o logaritmo neperiano da TSR e a retenção de brilho após ensaios de exposição natural.</i>	67
<i>Figura B.13 - Intervalos de confiança para os parâmetros estimados de declive e ordenada na origem.</i>	68
<i>Figura B.14 - Ciclos de humidade relativa dos testes realizados em câmara de envelhecimento com lâmpadas de xénon.</i>	68

Índice de Tabelas

<i>Tabela 3.1 - Condições dos ensaios realizados para validação do modelo.</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 4.1 - Cálculo da TSR para o produto preto e para o produto branco.</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 4.2 - TSR e refletância, em cada banda do espectro, de alguns produtos.</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 4.3 - Valores de emissividade determinados para alguns produtos.</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 4.4 - Cálculo do coeficiente convectivo (h_c), a 27 °C.</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 4.5 - Cálculo da $T_{c\acute{e}u}$ a 27 °C de T_{amb}, 101,27 kPa de P_{atm} e K_T de 0,52.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 4.6 - Cálculo da $T_{s\acute{m}edia}$ pela equação (5) para o produto Preto (Setembro de 2017).</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 4.7 - Valor de T_s obtido para diferentes produtos (máximos anuais).</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 4.8 - Coeficiente convectivo e $T_{c\acute{e}u}$ estimados para os ensaios de validação do método de cálculo da T_s.</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 4.9 - Valores de T_g de produtos após cura, obtidos por DSC.</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 4.10 - Comparação entre a T_g e a T_s, na Florida, de alguns dos produtos.</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 4.11 - Comparação da Retenção de Brilho entre ensaios na Florida e Portugal.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4.12 - Comparação entre os parâmetros definidos nos ensaios de xénon realizados.</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 4.13 - Resultados obtidos pelo novo ensaio de xénon e comparação com envelhecimento natural.</i>	<i>45</i>
<i>Tabela A.1 - Método de variação de temperatura imposto pelo equipamento de DSC.</i>	<i>54</i>
<i>Tabela A.2 - Valores médios mensais de K_T [36].</i>	<i>56</i>
<i>Tabela B.1 - TSR e emissividade determinadas (alguns dos valores de TSR e emissividade foram previamente obtidos pela CIN Industrial Coatings).</i>	<i>62</i>
<i>Tabela B.2 - Valores máximos anuais de temperatura obtidos para todos os produtos em estudo, para a Florida e para Portugal, em 2017.</i>	<i>63</i>
<i>Tabela B.3 - Valores de temperatura de transição vítrea obtidos para alguns dos produtos em estudo.</i>	<i>66</i>

Notação e Glossário

h_c	Coeficiente convectivo	$W m^{-2} K^{-1}$
I	Irradiação Solar	$W m^{-2}$
$T_{céu}$	Temperatura de painel negro que iguala a atmosfera	K
T_{amb}	Temperatura ambiente	K
T_s	Temperatura de superfície	K
E_λ	Irradiação espectral	$W m^{-2} [nm]^{-1}$
T_g	Temperatura de transição vítrea	K
c_p	Capacidade térmica mássica	$J kg^{-1} K^{-1}$
k	Condutividade térmica	$W m^{-1} K^{-1}$
x	Comprimento da placa	m
Re	Número de Reynolds	
Nu	Número de Nusselt	
Pr	Número de Prandtl	
H_r	Humidade relativa	
P_v	Pressão de vapor	Pa
P_{atm}	Pressão atmosférica	Pa
P_{sat}	Pressão de saturação	Pa
K_T	<i>Clearness Index</i>	

Letras gregas

ε	Emissividade	
a	Absorvância	
ρ	refletância ou massa volúmica	ou $kg m^{-3}$
τ	Transmitância	
μ	Viscosidade	Pa s
σ	constante de Stefan-Boltzmann	$W m^{-2} K^{-1}$
u	velocidade do vento	$m s^{-1}$
ΔE	variação de cor	

Índices

d ou λ Comprimento de onda específico

Lista de Siglas e Acrónimos

ASTM	<i>American Society for Testing Materials.</i>
CAGR	Crescimento Anual Composto
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
HAA	B-Hidroxialquilamida
HALS	<i>Hindered amine light stabilizers</i>
IPA	Ácido isoftálico
ISO	<i>International Standard Organization</i>
IV	Infravermelho
PMT	<i>Photomultiplier tube</i>
PVC	Concentração Volumétrica de Pigmento
SFTS	<i>South Florida Test Service</i>
TGIC	Triglicidilisocianurato
TPA	Ácido tereftálico
TSR	Reflexão Solar Total
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

As tintas em pó são cada vez mais um produto de referência para o revestimento de superfícies metálicas. Este produto possui especial relevância no mercado do revestimento de alumínio para arquitetura.

O Grupo CIN é um grupo português que lidera, a nível ibérico, a produção de tintas e vernizes para as mais diversas áreas. A CIN Industrial Coatings, empresa responsável pelos revestimentos industriais deste grupo, é responsável pela produção de tintas em pó para arquitetura.

Este mercado possui cada vez mais uma exigência alta, obrigando as produtoras a criarem produtos que respeitem tal exigência. Para isso é essencial a obtenção de selos de qualidade reconhecidos pelo mercado, nomeadamente os atribuídos pela QUALICOAT e GSB, que atuam a nível europeu.

Para a obtenção dos selos de qualidade referidos, os produtos são sujeitos a testes de resistência química, testes de resistência mecânica e testes de envelhecimento. O teste de envelhecimento natural é realizado na Florida, nos Estados Unidos da América. O insucesso de algumas das cores neste teste tem causado preocupações aquando da renovação dos selos de qualidade.

Assim, dada a exigência do teste de envelhecimento natural, a CIN Industrial Coatings pretende estudar qual a influência da Reflexão Solar Total (TSR) dos diversos produtos com a durabilidade dos mesmos neste teste. A TSR terá influência na temperatura atingida por cada revestimento quando exposto à intempérie.

Com essa relação encontrada, o objetivo é o ajuste das formulações dos produtos por forma a combater os efeitos da TSR. A relação custo-desempenho deve ser otimizada, oferecendo vantagem competitiva à CIN Industrial Coatings.

1.2 Apresentação da Empresa

Em 2017, o Grupo CIN (Corporação Industrial do Norte) era a 18ª empresa europeia que mais produzia tintas e vernizes, ocupando o lugar 48 da tabela mundial homóloga. Nesse ano, a CIN assinalou um século de existência, afirmando-se cada vez mais como uma referência no setor. Lidera o mercado ibérico desde 1995 através da produção e distribuição de produtos para Construção Civil, Proteção Anticorrosiva e Indústria. Em 2017, o grupo apresentou um volume de negócios de cerca de 228 milhões de euros.

Possui dez unidades fabris espalhadas por Portugal, Espanha, França, Angola e

Moçambique e é apoiada por 14 centros de distribuição e armazenamento. Fazem parte dos seus quadros cerca de 1400 colaboradores. Com 3 Centros de Investigação e Desenvolvimento e mais de 140 técnicos é assegurada a criação de novas tendências para os mercados onde está presente.

A venda dos seus produtos é efetuada, quer através das mais de 125 lojas próprias, quer por revendedores autorizados, *franchisings* e concessionados. Exporta ainda para alguns países da Europa Central, América Latina, África e Ásia, estando a sua marca presente em 40 países.

Desde sempre, este grupo apostou na inovação e no desenvolvimento sustentável de novos produtos, sendo considerado uma referência nesse campo. O seu crescimento, como grande potência nesta área, foi acompanhado da aquisição de empresas concorrentes e com a criação de outras empresas que preenchessem todos os mercados relacionados.[1]

A secção de indústria, a CIN Industrial Coatings, foi criada em 2007 para otimizar a intervenção do grupo no mercado dos revestimentos industriais, apesar de já estar no setor desde 1978. A aquisição das francesas Monopol e Celliose, e mais recentemente da espanhola Govesan, permitiram reforçar a presença do grupo CIN neste setor. Representa 37% do seu volume de vendas, ou seja, cerca de 86 milhões de euros em 2017, com um crescimento de 11,7%. [2]

A secção de indústria é responsável pela produção de tintas líquidas (CIN Monopol e CIN Celliose) para as mais diversas aplicações industriais, e tintas em pó (CIN Megadur e CIN Govesan) para proteção e acabamento de metal. Na área das líquidas há que realçar o *Industrial Colour System*, sistema tintométrico de afinação, com 5000 cores disponíveis. As tintas em pó perfazem 36% das vendas do ramo de indústria. Neste ramo é de realçar que, em 2012, houve um aumento da capacidade da unidade industrial de tintas em pó da Megadur, na Maia, local de realização desta dissertação. Um investimento de 12 milhões de euros que permitiu um aumento da capacidade produtiva. Um investimento com bases sustentáveis, criando linhas e processos de produção mais flexíveis e eficientes, permitindo obter produtos mais competitivos. Foi ainda aumentada a área dedicada à investigação e desenvolvimento. Este investimento revela a importância que as tintas em pó possuem no mercado. O produto fabricado nesta unidade industrial é vendido em grande parte com a marca Megadur, mas inclui também a marca Ibercoat. É líder no mercado português desde os anos 90 e foi a 1ª empresa portuguesa a ser homologada pelo fabrico de produtos não mutagénicos.[3]

1.3 Contributos do Trabalho

Com a realização deste estudo, a CIN Industrial Coatings aprofundou o entendimento sobre um grupo específico de produtos, as tintas em pó termoendurecíveis brilhantes e lisas em resinas poliéster, de Classe 1 / *Standard*. Este estudo incluiu, em primeiro lugar, a determinação da TSR dessas tintas, bem como os seus valores de emissividade. Foram medidos

os valores da temperatura de transição vítrea para alguns desses produtos. A análise desses dados e a determinação da temperatura de superfície dos painéis permitiu obter conclusões sobre a degradação a que estão sujeitas as diferentes cores.

Em segundo lugar, efetuou-se uma análise intensiva dos dados de envelhecimento natural e da sua relação com as propriedades das tintas. Dessa análise surge uma conclusão importante quanto à equivalência entre os ensaios em Portugal e na Florida. Conclui-se, também, qual o valor de TSR e de fração mássica de carga que garante segurança no desempenho dos produtos.

Foram efetuados ensaios de envelhecimento acelerado em câmaras com lâmpadas UV fluorescentes e câmaras com lâmpadas de xénon. Os dados obtidos por esses ensaios foram analisados em função das propriedades das tintas. Foi ainda testado um novo procedimento em câmaras com lâmpadas de xénon na tentativa de se obterem resultados de degradação semelhantes aos obtidos em envelhecimento natural.

1.4 Organização da Tese

Depois de compreendidas as motivações para a realização deste estudo, com o Enquadramento e Apresentação do Projeto, será essencial compreender o produto a ser tratado, as tintas em pó.

O capítulo do Contexto e Estado da Arte inicia-se com uma apresentação sobre a História e Mercado das tintas em pó e percorre o seu trajeto desde as Matérias-primas ao produto aplicado. Segue-se uma breve elucidação sobre a Certificação da Qualidade para este tipo de produtos, realçando os ensaios de Envelhecimento Natural. Para finalizar este capítulo, são abordados as diversas Características influenciadoras da durabilidade existentes na literatura, em especial a TSR.

Nos Materiais e Métodos são explicadas as diferentes técnicas e equipamentos utilizados. Essas técnicas e equipamentos foram as necessárias para a obtenção dos resultados.

Em Resultados e Discussão demonstram-se e avaliam-se os resultados obtidos pelas técnicas utilizadas. São também utilizados dados previamente cedidos e investigados pela empresa. Em particular, são analisados os dados sobre a degradação dos diferentes produtos em ensaios de envelhecimento natural e acelerado.

Por fim são apresentadas as Conclusões perante os resultados obtidos e ainda uma pequena Avaliação do trabalho realizado. Após enumeração das Referências utilizadas são apresentadas algumas informações pertinentes em Anexos e no Apêndice.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Tintas em pó

2.1.1 História e Mercado

As tintas em pó são uma solução no revestimento de superfícies metálicas desempenhando funções de proteção, mas também decorativas. O mercado para estas tintas tem crescido dado que não emite compostos orgânicos voláteis e a produção de resíduos é muito reduzida. Assim, este produto torna-se mais seguro, face às tintas líquidas, cumprindo com mais facilidade os regulamentos ambientais impostos neste campo.

Em 1950 surgiram os primeiros avanços na área das tintas em pó, bem como os primeiros regulamentos na área dos revestimentos. As tintas em pó termoplásticas foram as primeiras a surgir. Estas têm constituintes de elevado peso molecular, que não reticulam à temperatura de aplicação. Esta fase envolve apenas a fusão do material e a posterior solidificação. Após arrefecimento, a tinta pode ser removida quer por ação química quer por fusão do material. As tintas termoplásticas são usadas para efeitos de proteção, aplicando-se espessuras bastante altas, superiores a $250\mu\text{m}$, com recurso a um leito fluidizado. Em 1962 surgiu o método de aplicação eletroestático. Iniciou-se também o uso de métodos de extrusão para melhorar a dispersão dos constituintes da tinta. Com estes avanços, surgem as tintas em pó termoendurecíveis. Neste caso ocorre reticulação entre os componentes da tinta, obtendo-se um material termicamente mais estável. Desta forma, com uma escolha acertada dos seus constituintes, podem ser criados filmes mais finos, inferiores a $50\mu\text{m}$, ideais para aplicações decorativas, ou filmes mais espessos, mas com excelentes propriedades mecânicas, ideais para proteção [4]. Dada esta superior capacidade e versatilidade demonstrada, as tintas termoendurecíveis passaram a dominar completamente o mercado das tintas em pó, mantendo-se assim até à atualidade.

Entre 2014 e 2022 espera-se um crescimento anual composto (CAGR), em volume, na produção de tintas em pó de 6,3%. Em 2022 é expectável que sejam gerados 10,8 mil milhões de euros [5]. Representa cerca de 15% do mercado de acabamentos industriais, sendo o mercado asiático o principal comprador. A tinta em pó é sobretudo utilizada na indústria automóvel, mobília e eletrodomésticos, projetos de arquitetura, construção civil, máquinas agrícolas e na indústria em geral [6]. A distribuição por setor no mercado Americano é apresentada na Figura A.1 [7]. Alguns exemplos das aplicações das tintas em pó são também demonstrados na Figura A.2.

Quanto aos produtos para o mercado de arquitetura, os visados por esta dissertação, incluem todo o tipo de revestimentos para o interior ou exterior de edifícios residenciais, comerciais ou industriais. Grande parte é para o revestimento de alumínio. Painéis de fachada,

perfis de janelas e estruturas exteriores são alguns exemplos de aplicações para este mercado (Figura 2.1).



Figura 2.1 - Exemplo de aplicação de tintas em pó para o mercado de arquitetura.

Fonte: <http://www.powdercoater.com/images/Arch.jpg> - acedida em outubro de 2018

2.1.2 Matérias-primas

Geralmente, as tintas em pó são constituídas pela resina, endurecedor, pigmento, carga e outros aditivos.

Resina

A natureza química da resina, o seu peso molecular e temperatura de transição vítrea (T_g) são importantes na reologia e na estabilidade do produto final. Perfaz cerca de 60 % em massa, pelo que a sua escolha deve ser criteriosa e dependente da aplicação destinada à própria tinta. Apesar de existir uma grande diversidade, são habitualmente usadas duas resinas de naturezas distintas: as resinas epóxi e as resinas poliéster.

As resinas epóxi são as mais indicadas para a proteção contra meios quimicamente mais agressivos e para resistência a choques térmicos consideráveis. Não possui capacidade de resistir à radiação UV (ultravioleta), pelo que são usadas em aplicações interiores. Também podem ter fins funcionais, quando combinadas com endurecedores e outros aditivos, apesar do aspeto final do produto ser afetado.[8, 9]

As resinas poliéster possuem uma boa resistência à radiação UV, pelo que são aconselháveis para exteriores, onde a retenção de brilho e a resistência ao amarelecimento são aspetos a cumprir. À utilização desta resina estão associados dois grandes grupos de sistemas, consoante o endurecedor utilizado. O sistema poliéster-TGIC (Triglicidilisocianurato) usa este composto a rondar os 10% em massa. Para que a temperatura de transição vítrea do produto se mantenha a pelo menos 60 °C, garantindo estabilidade no armazenamento, a quantidade de endurecedor utilizado deve manter-se perto desse valor. Durante muitos anos este sistema dominou o mercado. No entanto, os efeitos adversos para a saúde, causados pelo TGIC,

obrigaram à procura de novas soluções. Este composto causa problemas de irritação para os olhos, pele e sistema respiratório. Como solução surgiu o sistema poliéster-HAA (β-hidroxiálquilamida). Comparativamente ao sistema anterior, este é completamente seguro a nível toxicológico e mantém, em geral, todas as características. Apresenta a desvantagem da formação de água como subproduto da reação no processo de cura, que pode provocar defeitos de superfície em camadas espessas. Com uma escolha adequada de aditivos, esse problema pode ser minimizado. Assim, para evitar os perigos associados ao TGIC, resultando estes em etiquetagem de perigo nos seus produtos, os fabricantes usam preferencialmente o sistema com HAA. Este sistema aplica-se no mercado do revestimento do alumínio para arquitetura exterior.[10]

Por fim, pode ainda ser utilizado o sistema híbrido epóxi/poliéster. Relativamente às resinas epóxi, apresenta uma melhor resistência ao amarelecimento e um ligeiro aumento de resistência à intempérie. Continua a não ser aconselhável o uso em exterior e a capacidade de resistência química é um pouco afetada. Assim sendo, é usado essencialmente em equipamentos domésticos. A fração mássica de poliéster é habitualmente de 70, 60 ou 50%. [9]

Endurecedor

A escolha do endurecedor deve ter em conta a compatibilidade do mesmo com os restantes componentes. A compatibilidade com a resina tem particular interesse, visto que estes dois compostos reagem no processo de cura. Estes compostos devem ser 100% sólidos, devem promover uma boa fluidização, baixa reatividade à temperatura de processamento, mas alta reatividade à temperatura de cura. Além do TGIC e da HAA, os polifenóis e as poliamidas, entre outros, podem ser utilizados como endurecedores, dependendo sempre da natureza da resina utilizada.[8]

Pigmentos

Os pigmentos são substâncias insolúveis com o veículo onde são misturadas e os responsáveis pela cor do produto. Podem ser orgânicos ou inorgânicos, existindo uma grande variedade de compostos. De realçar o dióxido de titânio como o pigmento branco por excelência, possuindo boa opacidade e resistência à riscagem. Os pigmentos são os responsáveis pelo comportamento não-Newtoniano deste tipo de revestimentos [8]. Dentro desta matéria-prima, os *Cool Pigments* têm sido investigados como alternativas aos pigmentos tradicionais. Estes apresentam uma reflexão da radiação infravermelha bastante superior à dos pigmentos tradicionais, radiação essa que, a nível energético, corresponde a 50 % do espectro solar. Isto permitiria poupanças a nível energético, quando utilizados no revestimento de edifícios. O seu grande entrave, além do preço mais elevado, é igualar as cores existentes. Tratando-se de uma nova tecnologia, a disponibilidade destes pigmentos é incipiente para que sejam obtidas as diferentes cores pretendidas.[11]

Cargas

As cargas, compostos quimicamente inertes, possuem pouca influência a nível de cor ou opacidade. Este composto é responsável por dar “corpo” à tinta, isto é, dar maior firmeza reforçando-a contra a abrasão, agressões químicas e humidade. A sua forma e tamanho de partículas provoca grande influência no brilho do produto final. O sulfato de bário e o carbonato de cálcio são largamente os mais usados.[8]

Aditivos

Os aditivos devem ser de preferência sólidos, não reativos, de ação específica e usados em quantidade reduzida. Os reguladores de tensão superficial são exemplos de aditivos, que previnem, aquando da aplicação, a formação de crateras no filme. As ceras podem ter várias finalidades, sendo uma delas a redução do brilho da tinta, criando produtos mate e acetinados. Os absorvedores de UV, estabilizadores de luz, denominados HALS (*hindered amine light stabilizers*) e antioxidantes são outros exemplos.[10]

2.1.3 Processo produtivo, método de aplicação e de cura

A produção de tintas em pó inicia-se com a pesagem das matérias-primas. Após essa pesagem segue-se uma pré-mistura, uma mistura a nível macroscópico que a torna uniforme. É uma operação de grande relevância, pois uma má distribuição dos componentes, principalmente dos que se encontram em menor concentração, formará um produto com qualidades mecânicas deficientes, problemas de brilho e até de cor.[10]

No passo seguinte, a extrusão, a mistura é fundida para que todos os componentes se combinem a nível microscópico. Assim, a resina atua como ligante dos restantes componentes da tinta. Os aglomerados de pigmento são eliminados e dispersados pela mistura, tornando-a homogénea. Para que essa dispersão ocorra é necessário o fornecimento de energia térmica e mecânica. A primeira ocorre por transferência de calor, através das paredes da extrusora, enquanto a segunda é fornecida pelas tensões de cisalhamento provocadas pelo fuso. Essa energia deve ser suficiente para causar a mudança de estado da resina, mas controlada para não iniciar reação de polimerização, que só deve ocorrer no processo de cura. É importante ter em conta que o tipo de extrusão efetuada pode influenciar o produto final.[10]

À saída da extrusora, o material é comprimido entre dois rolos e arrefecido até atingir um estado quebradiço e frágil. Nesse estado segue para o triturador onde são formados flocos, a denominada pastilha.

Para efetivamente se formar o pó, a pastilha segue para um moinho. O processo de micronização da pastilha envolve a ocorrência de choques entre si e com a superfície de moagem, ou seja, entre os elementos dinâmicos e estáticos na câmara de moagem. Este processo deve ocorrer abaixo da temperatura de transição vítrea, tendo em conta a fragilidade e o baixo módulo de Young do material nesse estado. Por essa razão, o calor gerado devido aos

processos de atrito tem de ser removido. Dependendo do equipamento, a velocidade de rotação deve ser ajustada para a obtenção da granulometria pretendida.[10]

A classificação do tamanho de partículas é executada por um equipamento de triagem vibratório, recorrendo depois a um peneiro para a eliminação das partículas maiores. A nível industrial, podem ser separadas as partículas até aos 75 µm. Após essa classificação, as partículas mais finas são separadas das partículas com granulometria de interesse, através de um ciclone.[10]

O enchimento é a última etapa e ocorre à temperatura ambiente. É importante referir que é assegurado que a temperatura de transição vítrea da tinta é de, no mínimo, 40 °C. Isto permite que a formação do pó seja muitas vezes efetuada à temperatura ambiente e garante a estabilidade de armazenamento [10]. Um esquema deste processo é apresentado na Figura A.3.

Existem várias soluções para a aplicação de tintas em pó. O método mais usado é o *spray* eletrostático (Figura A.4). Para tal, as partículas de pó são carregadas eletricamente. O carregamento das partículas de pó ocorre por fricção ou bombardeamento de iões. Estando as partículas de pó eletricamente carregadas, estas irão colidir com as moléculas de oxigénio ou azoto, dependendo da carga atribuída. Essas moléculas irão seguir as linhas de campo elétrico criadas pelo eletrodo na ponta da pistola e pela peça a pintar, que possui ligação à terra. É então criada uma nuvem em volta da peça. A atração eletrostática entre as partículas de pó e o substrato permitem a sua aderência. Este método é o que oferece mais controlo face à espessura do revestimento.[9]

Para finalizar, as peças cobertas de pó devem ser expostas a calor para que ocorra o processo de cura, permitindo a formação de uma película de tinta. A temperatura e tempo de cura são definidos consoante a resina e os restantes componentes, oferecendo-lhes as condições ideais para a reação de polimerização. Temperaturas entre os 140 e 200 °C, durante 10 a 20 minutos são as condições mais usadas. Se o tempo ou a temperatura não forem suficientes, o produto não estará completamente curado e as suas propriedades serão bastante afetadas.[9]

2.1.4 Vantagens e Desvantagens das tintas em pó

Face às tintas líquidas, as tintas em pó apresentam uma série de vantagens. Uma delas é que, em processos industriais, a utilização da tinta é praticamente total, não havendo desperdícios. Isto é possível se o equipamento de aplicação possuir um sistema de recuperação, que permita reutilizar o pó que não aderiu à peça. Aliando isto à grande automatização desses processos e ao equipamento versátil, de rápida limpeza, e de custo relativamente baixo, facilmente se obtém uma alta produtividade e rendimento. Não é necessário nenhum tipo de ajuste final ao acabamento, ao contrário das tintas líquidas, oferecendo um revestimento de qualidade sem necessidade de mais do que uma demão. A nível ambiental, a não existência de

compostos orgânicos voláteis é a grande vantagem deste produto face às tintas líquidas. O facto de não existirem desperdícios também favorece este produto a nível ambiental.

As grandes desvantagens destes revestimentos prendem-se com a aplicação. Em primeiro lugar há dificuldade na aplicação de espessuras muito finas e na execução de retoques, recorrendo-se muitas vezes a tinta líquida para o fazer. Visto que a aplicação é eletroestática, a aplicação em materiais não metálicos torna-se muito difícil. Fenómenos eletromagnéticos, como a gaiola de Faraday, impedem a pintura de superfícies complexas. Sendo que o processo de cura ocorre a temperaturas altas, limita a aplicação em substratos que se degradam a essas temperaturas. Além disso, a reprodução fiel das cores, comparativamente às tintas líquidas, é menos conseguida.[9]

2.2 Certificação da Qualidade

A QUALICOAT e a GSB são as entidades a nível europeu responsáveis pela certificação da qualidade e pela atribuição de selos de qualidade às tintas em pó. Para a obtenção desses selos de qualidade são necessários uma grande quantidade de testes. Alguns destes testes avaliam o limite e as características dos revestimentos face a agressões mecânicas. Outros avaliam a capacidade de os revestimentos resistirem à degradação por ação química. Para produtos de aplicação no exterior são ainda efetuados testes que avaliam a resistência à intempérie de forma natural e acelerada.

Na sua generalidade, os testes efetuados têm especificações muito bem definidas e normalizadas, quer para a sua realização quer para a avaliação de resultados. A ISO, *International Standard Organization*, e a ASTM, *American Society for Testing and Materials*, são duas das organizações que, a nível mundial, dominam a criação de normas nas mais variadas áreas. Estas organizações têm vindo a cooperar, por forma a impor mais intensamente as suas normas nos diferentes mercados.

2.2.1 Testes laboratoriais

Os testes realizados em laboratório, que são obrigatórios para a obtenção dos selos de qualidade, podem ser divididos da seguinte forma: testes ao aspeto de película e resistência mecânica e testes à resistência química e corrosão. Além dos que serão referidos, outras medições podem ser consideradas para tintas em pó. A determinação da temperatura de transição vítrea e de propriedades elétricas, como a resistividade, são muitas vezes necessárias como especificações dos próprios clientes.

Aspeto de Película e Resistência Mecânica

Os testes relevantes para esta dissertação para a caracterização do aspeto de película e resistência mecânica são a cor e o brilho. A avaliação da aparência, da espessura (ISO 2360), da aderência (ISO 2409), da resistência à indentação (ISO 2815), da resistência ao embutimento

(ISO 1520), da flexibilidade (ISO 1519), da resistência ao impacto (ISO 6272-2 / ASTM D 2794), da resistência à riscagem (ISO 1518-1) e dos efeitos da serragem, moagem e perfuração são testes explicados em Apêndice (B.2).

- Cor - ISO 11664-4

A percepção da cor depende, para além do observador e do objeto, do iluminante. Através de espectroscopia de refletância são determinados os parâmetros CIELAB da cor, quantificando esta característica. Esses parâmetros são transformados e colocados num espaço tridimensional, correspondendo a cada cor um local próprio e único nesse espaço. As dimensões desse espaço são o L^* , associado à luminosidade, a coordenada a^* , que opõe o vermelho ao verde e a coordenada b^* , que opõe o amarelo ao azul. A Figura 2.2 representa esse espaço.

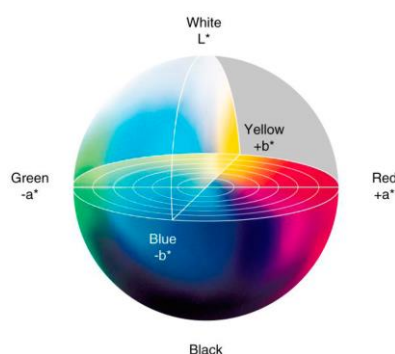


Figura 2.2 - Espaço tridimensional CIELAB, para quantificação da cor - adaptado de [12].

Pela distância entre dois pontos é possível determinar a diferença de cor (equação (1)) entre uma amostra e uma cor de referência, cujas coordenadas são perfeitamente conhecidas.[12]

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

A cada cor de catálogo predefinida, pertencente ao catálogo RAL Classic, está associado um ΔE permitido.

- Brilho - ISO 2813

O brilho é a propriedade ótica de uma superfície com capacidade de refletir a luz. É por isso o quociente entre o feixe luminoso refletido pela amostra e o refletido por um vidro ($n=1,567$). O medidor de brilho usa luz incidente a 60° da normal à superfície de interesse para efetuar essa medição. A amostra é classificada entre três categorias: mate para um brilho entre 0 e 30 unidades, acetinado entre 31 e 70 e brilhante entre 71 e 100. A manutenção desta propriedade ao longo do tempo é avaliada pela retenção de brilho (equação (2)).

$$\text{Retenção de Brilho} = \frac{\text{Brilho final}}{\text{Brilho inicial}} \times 100 \quad (2)$$

Resistência Química / Corrosão

Nenhum dos testes de resistência química e corrosão foram considerados relevantes para esta dissertação, no entanto, são da mesma forma obrigatórios para a obtenção dos selos de qualidade. A avaliação da corrosão filiforme (ISO 4623-2), da resistência a atmosfera húmida com SO₂ (ISO 3231), da resistência ao nevoeiro salino acético (ISO 9227), da resistência a substâncias alcalinas (EN 12206-1), da resistência à humidade (ISO 6270-2) e ainda o teste de Machu, o teste de Polimerização e teste da Panela de Pressão (EN 12206-1) são testes explicados em Apêndice (B.2).

2.2.2 Envelhecimento Natural

Para produtos de exterior, o teste de envelhecimento natural é obrigatório, além dos realizados em laboratório. Este consiste na simples exposição à intempérie. Os produtos estão sujeitos aos efeitos da radiação UV, do oxigénio, da humidade e dos diversos poluentes, bem como da temperatura. Durante este teste o revestimento deverá manter, em primeiro lugar, o substrato devidamente protegido. Em segundo lugar, caso aplicável, a tinta deve garantir as suas propriedades decorativas. A variação das propriedades da tinta seguem, habitualmente, o padrão da Figura 2.3 [13]. Como é possível observar, a propriedade em estudo mantém-se estável durante parte do tempo de exposição, acabando por chegar a um ponto onde esta diminui repentinamente. A sua deterioração começa com a redução do brilho e perda de cor. Em casos de degradação mais severa pode ocorrer o empolamento e o aparecimento de fraturas no revestimento, perdendo-se assim a adesão ao substrato [14].

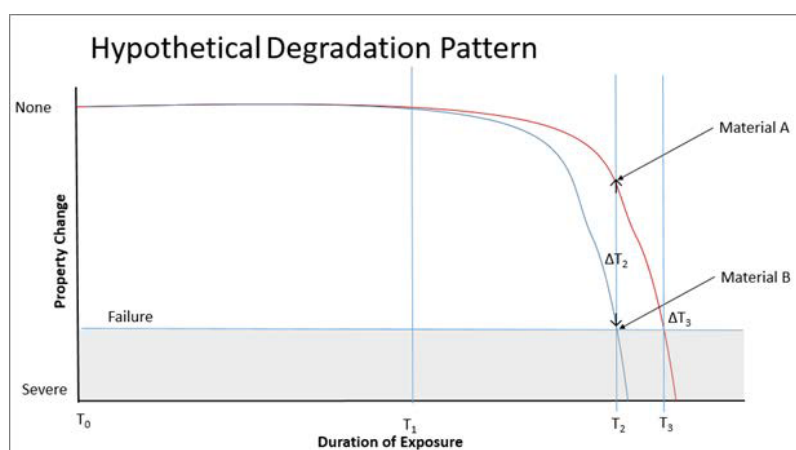


Figura 2.3 - Padrão de degradação dos revestimentos face à intempérie - adaptado de [13].

O teste de envelhecimento natural também está sujeito a normalização (ISO 2810), sendo de seguida enumerados alguns dos fatores a ter em conta:

- os bancos de exposição (Figura A.6) devem estar virados para o Equador, no mínimo a 0,45m acima do solo, evitando o contacto com a vegetação;
- habitualmente os provetes são colocados com um ângulo de 45 ° em relação à horizontal, mas podem ser acordadas outras inclinações;

- são usados equipamentos de medição dos fatores meteorológicos, nomeadamente piranómetros, para a medição da radiação direta, difusa e de fundo;
- os provetes podem ou não ser lavados em intervalos definidos;
- estes testes ocorrem habitualmente para um período fixo, contudo é preferível que a duração dependa do grau de degradação ou da dosagem de radiação solar, reduzindo um pouco a influência das variações meteorológicas sazonais;
- o ambiente em que são realizados estes ensaios é classificado consoante a humidade, temperatura e até o nível de poluição, pelo que não devem ser comparados ensaios em tipos distintos de ambientes;
- no final do teste são avaliados vários sinais de degradação, como a diferença de cor, retenção de brilho, empolamentos, fissuras e sinais de corrosão do substrato.

Para garantir a qualidade dos produtos, este teste deve ocorrer num local onde os elementos meteorológicos presentes sejam dos mais intensos. Portanto, a Florida, nos Estados Unidos da América, revelou-se o local ideal devido aos altos níveis de radiação, em especial radiação UV, mas também à temperatura e humidade aí sentidos. Esta península, situada na parte mais a sul do hemisfério norte, está sujeita a um clima húmido subtropical, associado a longos verões húmidos e a invernos suaves e também húmidos. Na parte mais a sul da península, onde se situa Miami, os verões são muito quentes e húmidos, ocorrendo grande parte da precipitação anual, e os invernos são quentes e curtos. Aqui há influência da latitude, ou seja, a proximidade do Trópico de Câncer e da própria corrente do Golfo. Este estado é também bastante afetado por grandes níveis de precipitação e um elevado número de tornados.[15]

Assim, em 1931 foi criado, em Miami, um espaço apropriado para as exigências deste teste. O SFTS, *South Florida Test Service* (Figura A.5), é a *benchmark* dos testes de durabilidade exterior para diversos produtos, nomeadamente para os revestimentos. Apesar do SFTS assegurar todas as condições previstas pela normalização deste ensaio, não é possível garantir que as condições climáticas são exatamente iguais de ano para ano. Este facto leva a que seja necessária muita cautela na análise de resultados obtidos. Isto é, o grau de degradação obtido por um dado produto, num determinado ano, não será exatamente igual no ano seguinte, devido a toda conjugação de fatores climáticos. Assim, os princípios de repetibilidade não são assegurados.

2.2.3 Envelhecimento Acelerado

Os testes de envelhecimento acelerado também são obrigatórios para a atribuição de selos de qualidade. Estes ensaios surgiram para que os produtos sejam testados em tempo útil, visto que o envelhecimento natural é um teste obrigatoriamente demorado. Assim, é possível identificar e corrigir possíveis problemas mais cedo e até facilitar a criação de novos produtos.

Estes ensaios procuram intensificar e controlar as condições de radiação, humidade e temperatura, por forma a provocar a degradação mais acelerada dos revestimentos. Além disso, é possível que sejam comparados diferentes ensaios. Isto porque, os equipamentos onde se efetuam, garantem uma boa reprodutibilidade.

Os ensaios de envelhecimento acelerado podem ter uma duração máxima de 2000 horas. Os equipamentos funcionam em ciclos que permitem alternar as diferentes condições controladas. Podem ser utilizados vários tipos de ciclos, dependendo da degradação a simular. Por exemplo, com a introdução de NO₂, SO₂ e O₃, é possível a simulação dos efeitos da poluição na degradação dos revestimentos. Os próprios equipamentos podem diferir na origem da radiação usada para o teste. Tipicamente, duas fontes são usadas: arco de xénon (ISO 16474-2) e tubos fluorescentes emissores de UV (ISO 16474-3). No primeiro, é utilizada uma intensidade de radiação constante de 0,51 W m⁻² nm⁻¹ (@ 340 nm). São efetuados ciclos alternados entre 102 minutos, a 65 °C de temperatura de painel negro e 50 % humidade, e 18 minutos de aspersão de água. Já no segundo, os ciclos alternam entre 4 horas com uma intensidade de radiação de 0,83 W m⁻² nm⁻¹ (@ 340 nm) a 60 °C de temperatura de painel negro, e 4 horas de condensação sem radiação a 50 °C de temperatura de painel negro. A duração dos testes pode ser definida pela quantidade de radiação recebida, traduzindo-se isto numa duração bem definida ou até ser atingido um dado critério de envelhecimento.

Cada uma das fontes de radiação emite um espectro específico, sendo o do arco de xénon o que mais se aproxima do espectro da luz solar. Os tubos fluorescentes de UV emitem essencialmente na banda do UV. Os efeitos provocados por estas duas fontes irão, por isso, diferir. Um dos efeitos da radiação é o aquecimento do objeto que atinge. Esse aquecimento deve-se principalmente à radiação na banda IV (infravermelho) e VIS (visível). Por isso, dado que os tubos fluorescentes de UV emitem muito pouco nessas bandas, o aquecimento do painel durante o teste sucede-se principalmente por convecção natural, isto é, a temperatura irá depender muito da temperatura da câmara de envelhecimento. No máximo, obtém-se uma diferença de 2 °C, entre a temperatura da câmara de teste e a de superfície do painel negro de referência. Para o arco de xénon essa diferença é bem mais significativa, visto que emite radiação das três bandas.

Por todas as diferenças apontadas entre os dois ensaios de envelhecimento acelerado, é necessária extrema cautela na análise dos resultados obtidos. Não devem ser comparados ensaios com diferentes fontes de radiação. As diferenças entre o tipo de degradação causada não permitem de todo obter conclusões.[16]

2.2.4 Selos de Qualidade

Os selos de qualidade permitem ao cliente reconhecer um produto ou processo de qualidade, comparativamente a um padrão mundial ou local. Para as tintas em pó, o selo de

qualidade é atribuído quando o seu desempenho corresponde ao nível exigido das propriedades mecânicas, de resistência química e de resistência à intempérie. Para receber esse reconhecimento, a CIN Industrial Coatings submete à avaliação de dois organismos internacionais, QUALICOAT e GSB, as tintas que pretende certificar.[17]

QUALICOAT

Com sede na Suíça, a QUALICOAT é a organização a nível mundial que lidera na atribuição de rótulos de qualidade a revestimentos para aplicações arquitetónicas em alumínio e suas ligas. Esta organização visa garantir aos utilizadores dos diferentes acabamentos um produto de qualidade consistente, avaliando quer o produto quer o processo produtivo.

A QUALICOAT difere os produtos testados em classes. Classe 1, ou 1,5 ou 2 ou 3, sendo que os testes são progressivamente mais exigentes. Assim sendo, um produto de Classe 3 manterá os seus padrões de qualidade durante mais tempo, face a um produto de Classe 1. O selo de qualidade fará referência à classe do revestimento.

Para a atribuição desse selo de qualidade, os produtos são submetidos a uma grande diversidade de testes laboratoriais, sendo aferida a resistência química e mecânica dos mesmos. As condições de aprovação aos respetivos testes podem ser encontradas nas especificações para a atribuição de selos de qualidade, documento elaborado pela QUALICOAT [18]. Como teste de envelhecimento acelerado para a Classe 1, esta organização exige 1000 h em câmara de envelhecimento com lâmpadas de xénon (ISO 16474-2). Depois de serem ultrapassados estes testes, segue-se o envelhecimento natural na Florida. Para a Classe 1 este teste deve ter a duração de 12 meses. De realçar que, para ambos os ensaios de envelhecimento, são exigidas uma retenção de brilho mínima de 50 % e uma variação de cor máxima definida para cada cor do catálogo RAL Classic, que pode ser consultada nas especificações para a atribuição de selos de qualidade, documento elaborado pela QUALICOAT [18].

É importante referir que todos os testes são realizados em laboratórios aprovados por este organismo, assim como o tratamento dos substratos, as condições de cura e de aplicação, garantindo a fiabilidade dos testes. De realçar que as amostras testadas são enviadas pelos fabricantes e não retiradas diretamente do mercado.[18]

GSB

Desde 1976 e sediada na Alemanha, a GSB International tenta prevenir que o mercado dos revestimentos não seja afetado pela má qualidade dos seus produtos. Este organismo tem o objetivo de assegurar a qualidade dos revestimentos para alumínio e aço, através de guias atualizadas segundo as tendências de mercado e novas tecnologias.

A GSB opta por dividir os diferentes revestimentos consoante as condições atmosféricas a que estarão sujeitos no seu tempo de serviço. De forma semelhante ao que acontece com as classes da QUALICOAT, a classe Premium é a que consegue resistir a condições meteorológicas

mais adversas, pelo que será a classe sujeita a testes mais exigentes, possuindo maior qualidade. Existem ainda produtos da classe *Master* e *Standard*, estas por ordem decrescente de exigência dos testes a que estão sujeitos.

Uma grande quantidade de testes laboratoriais são realizados aos produtos, estando as suas condições de aprovação no regulamento para a atribuição de selos de qualidade, elaborado pela GSB [19]. O ensaio de envelhecimento acelerado escolhido pela GSB para produtos *Standard* são 300 h em câmara de envelhecimento com lâmpadas UV fluorescentes. Além destes ensaios, também o envelhecimento natural na Florida deve ser testado. Este tem em conta a quantidade de radiação UV recebida pela peça e não o tempo de exposição. Por isso, para a classe *Standard*, o teste finaliza quando atingidos os 300 MJ m^{-2} . Para ambos os ensaios de envelhecimento são exigidas uma retenção de brilho mínima de 50 % e uma variação de cor máxima definida para cada cor do catálogo RAL Classic, que pode ser consultada no regulamento para a atribuição de selos de qualidade, elaborado pela GSB [19]. De realçar, que a GSB opta por retirar diretamente do mercado os produtos que testa.

2.3 Características influenciadoras da durabilidade

As matérias-primas, a formulação, o processo de produção e a aplicação de uma tinta influenciam a sua durabilidade, permitindo ou não a obtenção dos selos de qualidade. Começando logo pela resina, componente maioritário de uma tinta em pó, cujas características reológicas se refletem no produto final, até ao método de cura, que envolve a reticulação da tinta conferindo-lhe as características finais.

Assim, serão escrutinados, a par da Reflexão Solar Total (TSR), outros aspetos que poderão ter influência na durabilidade de uma tinta em pó, em especial no seu desempenho na Florida. Nenhum deles atua de forma independente, sendo os diversos fatores influenciados uns pelos outros.

2.3.1 Reflexão Solar Total (TSR) e Temperatura de Superfície (T_s)

A radiação solar possui a importante capacidade de aquecer as superfícies que atinge. Essa capacidade tem influências ao nível dos gastos energéticos na climatização de edifícios, mas também ao nível da degradação dos revestimentos desses mesmos edifícios. Por essas razões é importante estudar a capacidade de reflexão da radiação solar nas tintas em pó aplicadas em projetos de arquitetura, como fachadas e telhados de edifícios. Quando se trata de um projeto de arquitetura, é essencial que o produto mantenha as suas propriedades visuais. A cor e brilho da tinta devem agradar ao cliente mesmo após algum tempo de serviço. Importa então perceber qual o papel da TSR na manutenção destas propriedades.

A TSR é definida como a média da refletância (ρ_d), a 20 comprimentos de onda distintos, ponderada pela irradiação solar (E) [20, 21]. A equação (3) representa esta definição. O valor

de TSR pode ser dividido pelas três zonas do espectro: o infravermelho, o visível e o ultravioleta.

$$TSR = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_d(\lambda) \times E(\lambda) d(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda) d(\lambda)} \times 100 \quad (3)$$

A TSR de uma tinta é muito influenciada pelos pigmentos utilizados, sendo a cor resultante do que é refletido. Ou seja, uma cor resultante branca indica que os pigmentos utilizados refletem mais do que os pigmentos usados numa cor preta. Contudo, a estrutura e composição da tinta pode provocar alterações a esta propriedade.

A radiação solar incidente no revestimento pode ser de três tipos. A radiação direta, isto é, a que chega diretamente do sol até à superfície em questão. A radiação difusa, que interage com a atmosfera, antes de atingir essa superfície. Por fim, a radiação refletida pelo planeta. Da soma destes três tipos de radiação que atingem o revestimento, parte dela é refletida (ρ), parte é absorvida (α) e a restante é transmitida (τ). Esta última fração pode ser desprezada face à elevada opacidade dos revestimentos ($\tau=0$). Assim obtém-se a relação (4):

$$1 = \rho + \alpha \quad (4)$$

Escrevendo agora o balanço energético ao revestimento em estado estacionário obtém-se a relação (5). Esta relação não contabiliza a transferência de calor por condução para o substrato, dada a espessura desprezável do filme de tinta, e prevê o isolamento da parte traseira do painel.

$$\alpha I = \epsilon \sigma (T_s^4 - T_{céu}^4) + h_c (T_s - T_{amb}) \quad (5)$$

Esta relação está incluída na norma ASTM E1980-01 para o cálculo da refletância solar total de superfícies opacas de baixa inclinação, em que I é a irradiação solar (Wm^2), ϵ a emissividade térmica, σ a constante de Stefan-Boltzmann ($5,66961 \times 10^{-8} \text{ Wm}^2 \text{ K}^4$), $T_{céu}$ a temperatura de um painel negro fictício, que emite a mesma radiação que a atmosfera (K), h_c o coeficiente de convecção ($\text{Wm}^2 \text{ K}^{-1}$), T_{amb} a temperatura ambiente (K) e T_s a temperatura superficial do revestimento (K). Observando a equação (4) pode afirmar-se que, quanto maior a refletância, menor será a absorvância. Desta forma, observando o balanço (equação (5)), menor será a radiação absorvida pela película de tinta. Para valores de emissividade, temperatura ambiente $T_{céu}$ e coeficiente de convecção conhecidos torna-se possível estimar a T_s . Assim, para uma menor quantidade de radiação absorvida, o valor de T_s será também menor. [20, 21]

A temperatura de superfície da tinta é algo que pode efetivamente influenciar o seu desempenho. Analisando a estabilidade térmica de uma tinta em pó com resina poliéster, o primeiro estágio de degradação ocorre à volta dos 250 °C. Há uma perda de massa de 1,8 % muito devido às impurezas e à libertação de água pela HAA. A rondar os 500 °C inicia-se a degradação mais relevante, afetando a resina, com uma perda de massa de 68 %. Aos 1000 °C inicia-se a degradação da carga. As tintas para o mercado de arquitetura dificilmente estarão

sujeitas a temperaturas tão elevadas, pelo que, de forma isolada, a temperatura superficial poderá ter um efeito diminuto [22]. No entanto é um aspeto a ter em conta e será relacionada com a temperatura de transição vítrea da tinta.

2.3.2 Temperatura de transição vítrea (T_g)

Sumariamente a T_g é a temperatura à qual o material passa de um estado quebradiço a um estado viscoelástico, de temperatura superior. De facto, esta temperatura pode ser explicada à luz da teoria do volume livre. O volume livre é definido como o espaço não ocupado pelas moléculas. Esse espaço é necessário para os movimentos das mesmas e, consequentemente, dar fluidez ao material. Abaixo da T_g esse volume livre é fixo. Por isso, apenas são permitidas vibrações pouco intensas, quando o material é sujeito a tensões. Quanto menor for esse volume livre, menores são as vibrações possíveis e maior será a T_g do material. Assim, a existência de ligações duplas ou triplas, a existência de forças intermoleculares e o aumento do peso molecular provocam o aumento da T_g . Acima dessa temperatura, o volume livre aumenta graças a vibrações mais intensas, que criam novos espaços não ocupados. Com o aumento da temperatura mais espaços são criados. O maior volume livre oferece maior fluidez ao material.[10]

É importante referir que o valor da T_g do produto curado será dependente da velocidade de arrefecimento. Um arrefecimento demasiado rápido não permite o rearranjo das moléculas, pelo que mais espaços livres são deixados, baixando a T_g . Se esse processo for efetuado de modo mais pausado o rearranjo será maior, diminuindo os espaços livres e aproximando o material a um estado cristalino.

Deste modo é possível perceber a importância da T_g e a sua relação com a temperatura de superfície. As variações da T_g originam fenómenos de contração térmica. As diferenças de comportamento face a esses fenómenos, entre o substrato e revestimento, originam tensões mecânicas no mesmo. Isto é, a velocidade de relaxamento do substrato não será igual à do revestimento, visto que as suas moléculas possuem capacidades de movimento diferentes. Devem então avaliar-se as duas situações seguintes: temperatura de superfície superior ou inferior à T_g . Quando abaixo da T_g , como já referido, não são permitidos grandes movimentos às moléculas. A falta de resposta do revestimento face às tensões impostas levará a problemas de adesão, criados pelo surgimento de microrroturas. Roturas que deixam o substrato desprotegido e tendem a influenciar o brilho da tinta, devido aos fenómenos de difusão da luz. Acima da T_g , o efeito das tensões será atenuado, dado que as moléculas de tinta irão possuir melhor mobilidade.[4]

A humidade relativa também pode influenciar o valor da T_g dos produtos. Uma maior humidade relativa permite a maior mobilidade das moléculas, baixando o valor da T_g . Por isso, a humidade permitirá ao revestimento responder melhor face às tensões sofridas. É um fator a

ter em conta quando tratamos de cenários não controlados, em que o produto está sujeito a humidades relativas variáveis ao longo do tempo.[23]

A T_g tem também importância ao nível da estabilidade da tinta no armazenamento. Se a temperatura ambiente for superior à T_g , a mobilidade do pó aumenta. Com a pressão sofrida, devido ao peso das partículas, pode iniciar-se a interpenetração das moléculas, que só deve ocorrer no processo de cura. É aconselhável, por isso, que esta seja superior a 40 °C. É importante realçar que o processo de reticulação das tintas termoendurecíveis provoca o aumento da T_g relativamente à tinta não curada.[10]

2.3.3 Efeitos da Radiação Ultravioleta

Enquanto as regiões IV e VIS têm grande responsabilidade no aumento da temperatura, a radiação UV é responsável pela formação de radicais livres. Essa responsabilidade é atribuída pela iniciação de reações fotoquímicas na superfície dos pigmentos, nomeadamente do dióxido de titânio. Ainda que este pigmento seja capaz de absorver parte da radiação, protegendo a resina, a restante inicia um processo cíclico de redução e oxidação do titânio, demonstrado na Figura 2.4 [14]. Na primeira fase há reação do titânio com um grupo hidroxilo, presente na sua superfície, formando-se radicais hidroxilo e reduzindo o titânio. Na segunda fase há a oxidação do titânio por ação do oxigénio atmosférico, voltando-se assim ao estado inicial. Atualmente, este pigmento recebe tratamentos por forma a minimizar estas ocorrências.

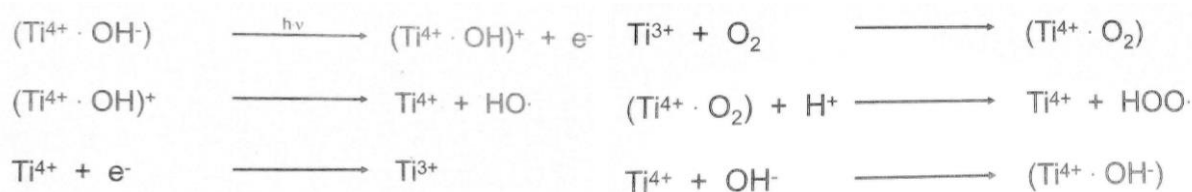


Figura 2.4 - Ciclo de reações de redução (à esquerda) e oxidação (à direita) do dióxido de titânio - adaptado de [14].

O grau de degradação causado irá depender não só da quantidade, mas também do grau de dispersão do próprio pigmento. Uma má dispersão aliada a uma concentração alta irá agravar estes mecanismos [24]. Dada essa situação, procuram-se usar outras moléculas, como aditivos, capazes de absorver a radiação UV sem os problemas associados aos pigmentos [14].

A radiação UV e a formação de radicais são responsáveis pela degradação da própria resina. A Figura 2.5 mostra um destes mecanismos, neste caso para uma resina poliéster. A degradação do polímero ocorre a partir do ataque químico do radical $\text{ROO}\cdot$, que foi formado por foto oxidação. Há a formação de um anidrido, que apenas é estável na ausência de água. Água que hidrolisa o composto e provoca redução de brilho do revestimento. A presença de radiação UV e água ocorre frequentemente durante o tempo de serviço da tinta.[25]

A intensidade desta degradação depende do tipo de matriz polimérica usada e da qualidade do polímero. O tipo de resina irá alterar os mecanismos de degradação da mesma.

Por isso, há que ter em conta que a própria resina pode ter várias qualidades. A resina poliéster é essencialmente constituída por ácido tereftálico (TPA) ou ácido isoftálico (IPA). As resinas que são constituídas principalmente por IPA, possuem um desempenho bem superior face à intempérie, quando comparadas às resinas em que predomina o TPA [26]. Apesar disso, este tipo de resina poliéster com melhor durabilidade perde claramente nas propriedades mecânicas [27]. A mistura destes dois tipos de resinas de poliéster pode funcionar como combate ao envelhecimento dos revestimentos. É importante realçar a questão económica, dado que a resina constituída maioritariamente por IPA possui um custo superior.

Também é muito importante o equilíbrio de grupos funcionais entre a resina e o endurecedor. Elevada funcionalidade irá aumentar o grau de reticulação aumentando a resistência do material, mas também a viscosidade, que prejudica o nivelamento. Habitualmente, os produtores de resina fornecem todos os dados necessários para o cálculo estequiométrico da quantidade de endurecedor a ser adicionado.[10]

2.3.4 Quantidade de Carga e Concentração Volumétrica de Pigmento

A carga e os pigmentos são substâncias que não reagem com os restantes componentes da tinta. No entanto as suas partículas criam interações entre si e com os restantes elementos da composição da tinta. Estas interações podem ter influência a vários níveis.

Tal como referido anteriormente, os pigmentos são os grandes responsáveis pelo comportamento não-Newtoniano das tintas em pó. Devido às forças de interação entre as suas partículas, só a partir de um dado valor de tensão de corte é que estas iniciam o escoamento. A partir desse ponto é apresentado um comportamento proporcional, características habituais de um fluido de Bingham. Esse valor de tensão mínima é o necessário para quebrar a estrutura entre as partículas. Com o aumento da concentração de pigmento, aumenta o grau de interação e também o valor da tensão mínima. Assim, o revestimento possuirá maior viscosidade afetando as propriedades de nivelamento e provocando defeitos aquando da aplicação. Um produto com boas propriedades de escoamento deve possuir uma tensão de corte mínima até 3 Pa. Seguindo essa indicação foi avaliada a tensão mínima de diferentes tintas em pó em função da Concentração Volumétrica de Pigmento (PVC) (equação (6)). Para uma tinta de resina poliéster foi possível determinar que, para obter boa fluidez, são aconselhados valores de PVC entre os

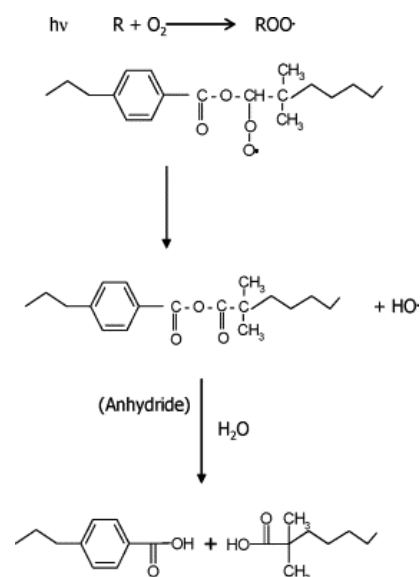


Figura 2.5 - Reações de degradação da resina com a radiação UV - adaptado de [25].

7,5 e os 15 %

$$PVC = \frac{\text{Volume}_{\text{Pigmento+Carga}}}{\text{Volume}_{\text{Pigmento+Carga}} + \text{Volume}_{\text{Resina}}} \times 100 \quad (6)$$

Neste âmbito, a escolha da resina é mais uma vez um fator decisivo devido à sua capacidade ligante. Uma boa capacidade ligante implica a prevalência da interação dos grupos carboxílicos/hidroxilos funcionais da resina com as partículas de pigmento. Se estas interações forem mais fortes, do que as interações entre partículas de pigmento, a dispersão é melhorada. Uma má dispersão provocaria estruturas imobilizadoras da tinta. A pouca mobilidade provoca, como já referido, a degradação do revestimento. Portanto, uma resina com maior quantidade destes grupos funcionais, provocará melhor dispersão do pigmento, diminuindo a possível degradação.[10]

Há ainda a referir que, apesar da generalidade dos pigmentos inorgânicos serem os mais adequados para a exposição à intempérie, é neste momento impossível a sua utilização em todas as tintas. A estabilidade térmica, o poder de cobertura e a sua reologia são vantagens face aos pigmentos de origem orgânica. Contudo, abrangem pouco do espectro do visível, isto é, possuem limitações ao nível do número de cores, o que obriga ao uso combinado com os pigmentos orgânicos.[28]

3 Materiais e Métodos

3.1 Espectrofotômetro UV-VIS-IV

O funcionamento do espectrofotômetro consiste numa fonte de luz que emite um feixe luminoso até a um monocromador, responsável este por transmitir apenas um intervalo estreito de comprimentos de onda. Esse feixe atinge a amostra a analisar, cuja parte refletida passa por uma esfera integradora. Essa tem a função de captar a luz refletida direta e difusa e enviá-la para o detetor.[29]

O equipamento é um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 (Figura A.7). Possui três detetores: um PMT (*photomultiplier tube*) para a região visível e UV do espectro, um InGaAs e um PbS para a região IV. Possui um alcance entre os 185 e os 3300 nm, permitindo analisar grande parte do espectro do UV ao IV. São usadas duas fontes luminosas: abaixo dos 800 nm uma lâmpada de halogéneo e acima desse comprimento de onda é usada uma lâmpada de deutério. O equipamento está associado ao programa UV Probe. As linhas de base são efetuadas com recurso a pastilhas de sulfato de bário, material que possui uma refletância superior a 0,99 em grande parte do espectro. Este equipamento encontra-se no laboratório do LEPABE, no edifício do UPTec.

Para cada amostra, o equipamento efetuou a medição de 20 pontos a diversos comprimentos de onda, entre os 336 e os 2132 nm. Foram analisadas 40 amostras. A norma relativa a esta medição é a ASTM E903.

3.2 Emissómetro

O emissómetro funciona através da transmissão da radiação térmica do aparelho para amostra. Quando há equilíbrio térmico, entre a amostra e o detetor, o valor da emissividade térmica é obtido. Embora realmente seja medida a refletância térmica da amostra, esta é convertida pela equação (7), que é válida em situação de equilíbrio térmico para um comprimento de onda específico. Apesar de ser um método pouco exato quanto à real emissividade, permite uma boa estimativa.[30]

$$1 - \rho_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \quad (7)$$

O equipamento utilizado foi um D&S AE1 associado ao voltímetro digital de escala RD1 (Figura A.8). É calibrado por dois espécimes de emissividades conhecidas. Foram feitas 3 medições para cada uma das 45 amostras. O equipamento encontra-se no laboratório da ARCP, Associação Rede de Competências em Polímeros, no edifício do UPTec. A norma associada a esta medição é a ASTM C1371.

3.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) mede os efeitos térmicos numa amostra, em resposta à variação de temperatura imposta. Dois cadinhos são colocados no forno do equipamento, sendo que um contém a amostra e outro está vazio, de forma a serem comparados. São então impostas rampas de temperatura e determinada a energia necessária para manter ambos os cadinhos à mesma temperatura. Na ausência de reação ou mudança de fase, o fluxo de calor fornecido pelo forno irá aumentar a temperatura da amostra consoante a sua capacidade calorífica. Atingindo a T_g será necessário um maior fluxo de calor em resposta à rampa imposta. Isto devido ao aumento da capacidade de absorção de energia por parte das moléculas. Na fusão é necessária uma grande quantidade de calor para desordenar as zonas cristalinas, observando-se um pico endotérmico, de área proporcional à entalpia de fusão [10].

Assim, recorreu-se ao equipamento NETZSCH DSC 200 F3 Maia (Figura A.9) para a determinação da T_g do pó curado. Permite operar entre os $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, com rampas de temperatura entre os $0,001\text{ Kmin}^{-1}$ e os 100 Kmin^{-1} , sendo arrefecido por azoto. A este equipamento está associado o programa Proteus. Assim, são analisados os picos obtidos, permitindo o cálculo da T_g e da entalpia de fusão/cristalização, bem como efetuar comparações entre várias amostras. Este equipamento encontra-se no laboratório de ISD da CIN Industrial Coatings.

Nos ensaios realizados (13 amostras) foram usadas as rampas de temperatura apresentadas nos Anexos na Tabela A.1. De realçar a curva da rampa 11, que irá fornecer o valor da T_g do pó curado.

3.4 Medidor de Brilho

O método de medição do brilho foi já referenciado, no capítulo relativo aos testes realizados às tintas em pó. Para tal foi usado um equipamento da marca Rhopoint (Figura A.10) com capacidade de medição de brilho a 20, 60 e 85 graus. Apenas foram utilizados os dados relativos a 60° , tendo em conta a ISO 2813. Este equipamento encontra-se no laboratório de ISD da CIN Industrial Coatings.

3.5 Cor

A medição da cor é realizada de acordo com a ISO 11664-4. Para tal foi usado um X-rite Ci7600 (Figura A.11). Um espectrofotómetro de bancada ideal para o controlo de qualidade da cor. Permite medições rápidas, de aproximadamente 2,5 segundos. Analisa entre os 360 e os 750 nm, para um intervalo de 10 nm. A fonte de luz é uma lâmpada de xénon. Este equipamento está equipado com o programa Largo Synergy M3. Este permite o tratamento dos dados provenientes do espectrofotómetro, bem como a comparação com padrões previamente medidos

e ainda a previsão de formulações. Este equipamento encontra-se no laboratório de ISD da CIN Industrial Coatings.

3.6 Envelhecimento acelerado

Os testes de envelhecimento acelerado e as normas associadas foram já explicados no capítulo 2.2.3.

Foram executados testes em duas câmaras de envelhecimento com lâmpadas de xénon diferentes. Um foi realizado, segundo a ISO 16474-2, no equipamento Q-SUN Xe-3, da QLab, pertencente ao laboratório de Ensaios de Envelhecimento Acelerado da CIN (Figura A.13). O outro foi realizado no equipamento Atlas Suntest XLS+, localizado no laboratório do LEPABE, no edifício do UPTec (Figura A.15). O equipamento da Atlas não é capaz de controlar e medir a humidade relativa. Por isso foi-lhe associado o higrómetro Vaisala HM70 para a sua medição (Figura A.12).

Foram ainda realizados testes em câmara de envelhecimento com lâmpadas fluorescentes de UV, segundo a ISO 16474-3, no equipamento QUV-B, da QLab, pertencente ao laboratório de Ensaios de Envelhecimento Acelerado da CIN (Figura A.14).

3.7 Validação do modelo para o cálculo da T_s

A validação do modelo para obtenção da temperatura de superfície, obrigou a utilização de vários equipamentos. Para simular a radiação solar recorreu-se ao simulador solar Newport Oriel Sol 1^a. Este equipamento, presente no laboratório do LEPABE, no edifício do UPTec, possui uma lâmpada de arco de xénon, associada a filtros de radiação, produzindo um espectro semelhante ao sol. O vento foi simulado com a utilização de uma ventoinha, e a sua velocidade foi obtida recorrendo ao anemómetro RS 1340. A parte traseira do provete foi isolada com uma espuma elastomérica de alta densidade e condutividade térmica de $0,029 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. A medição da temperatura de superfície foi efetuada com recurso à câmara termográfica FLIR TG165. Na Figura B.4 é apresentada a instalação utilizada.

Foram executados dois ensaios distintos, cujas condições estão presentes na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Condições dos ensaios realizados para validação do modelo.

Ensaio	$I / \text{W m}^{-2}$	$v / \text{m s}^{-1}$	$H_r (\%)$	$T_{amb} / ^\circ\text{C}$
1	640	0,9	46	25
2	600	0,9	47	23

4 Resultados e Discussão

Antes da análise dos resultados obtidos, interessa informar que todos os produtos em estudo têm por base a mesma resina (poliéster carboxilada), o mesmo endurecedor e o mesmo composto de carga. As frações de cada constituinte são variáveis de tinta para tinta, bem como os pigmentos utilizados. Também é assegurada a uniformidade do processo de produção, da aplicação e do processo de cura. Apenas são estudados os produtos brilhantes e lisos equivalentes a Classe 1 (QUALICOAT) / *Standard* (GSB). Surgirão algumas exceções, que serão devidamente identificadas.

4.1 O efeito da TSR na Temperatura de Superfície

4.1.1 Recolha e Análise de dados climáticos

Tendo em conta a importância dos ensaios de envelhecimento natural, é essencial perceber qual o ambiente a que estarão expostas as tintas. Foi efetuada uma recolha intensiva de alguns dados climáticos, nomeadamente ao nível da radiação, temperatura, humidade relativa e velocidade do vento. Os dados recolhidos dizem respeito quer ao SFTS [31], local onde são testados os produtos para obtenção de selos de qualidade, quer a Portugal [32, 33], onde a CIN Industrial Coatings vai efetuando estudos sobre a durabilidade das suas tintas. Nos gráficos das figuras seguintes é apresentada essa recolha. Estes dados serão utilizados para a determinação da T_s .

É observável que a temperatura média ambiente na Florida (Figura 4.1) é consideravelmente mais alta, quando comparada com a média de Portugal Continental. Não há grandes diferenças quando se comparam os 3 anos em análise. Quanto à radiação recebida por

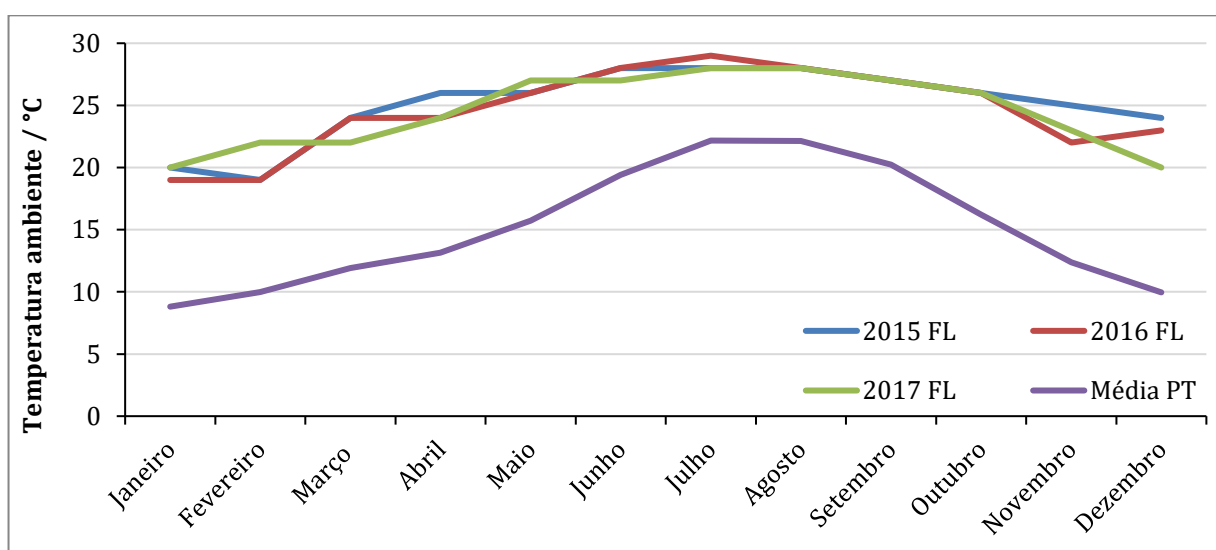


Figura 4.1 - Temperatura ambiente média na Florida em 2015, 2016 e 2017 e a Média em Portugal (1971-2017).

um painel virado a sul, com inclinação de 5° (Figura 4.2), na Florida, esta varia um pouco de ano para ano. No entanto, as variações são aleatórias, pelo que não se pode afirmar a existência de uma tendência. A percentagem de radiação UV está entre os 4,5 % e os 5 %, com um ligeiro aumento, nestes 3 anos considerados, de 3 %. A intensidade da radiação é superior à existente em Portugal, excetuando os meses de junho, julho, agosto e setembro. A humidade relativa do ar na Florida é um pouco superior, quando comparada com Portugal, durante grande parte do ano, não apresentando grandes variações de ano para ano (Figura 4.3). A quantidade precipitação no SFTS é 52 % superior à que ocorre em Portugal. Quanto à velocidade média do vento, esta revela-se bastante superior em Portugal (Figura 4.4). Esta análise permite perceber a alta intensidade do clima a que estão expostas as tintas no SFTS.

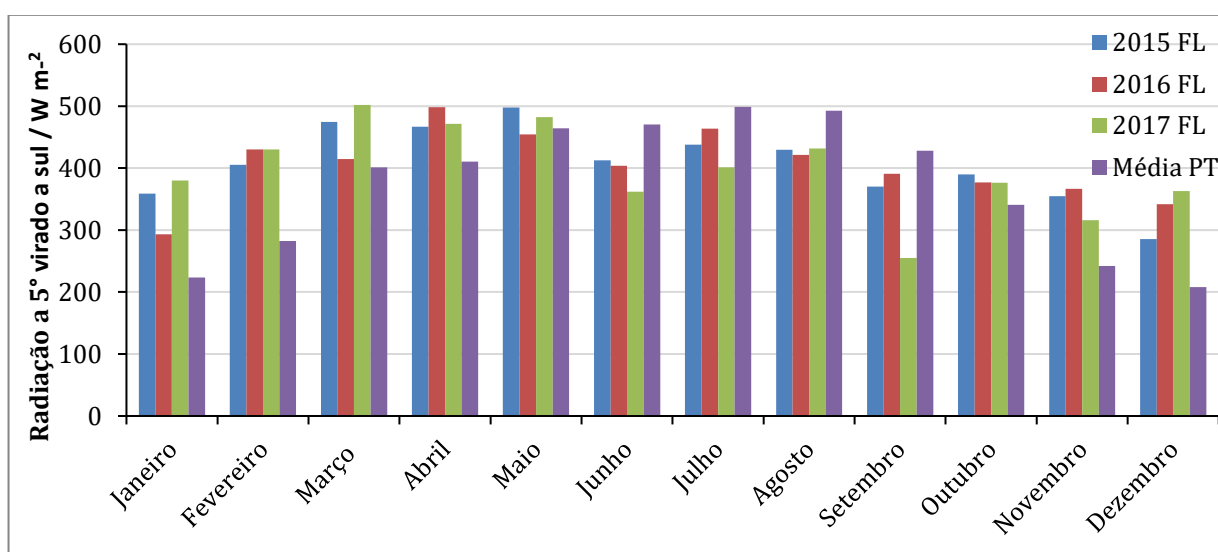


Figura 4.2 - Radiação recebida por um painel com inclinação de 5°, virado a sul, na Florida (2015, 2016 e 2017) e a Média em Portugal (2007-2016.)

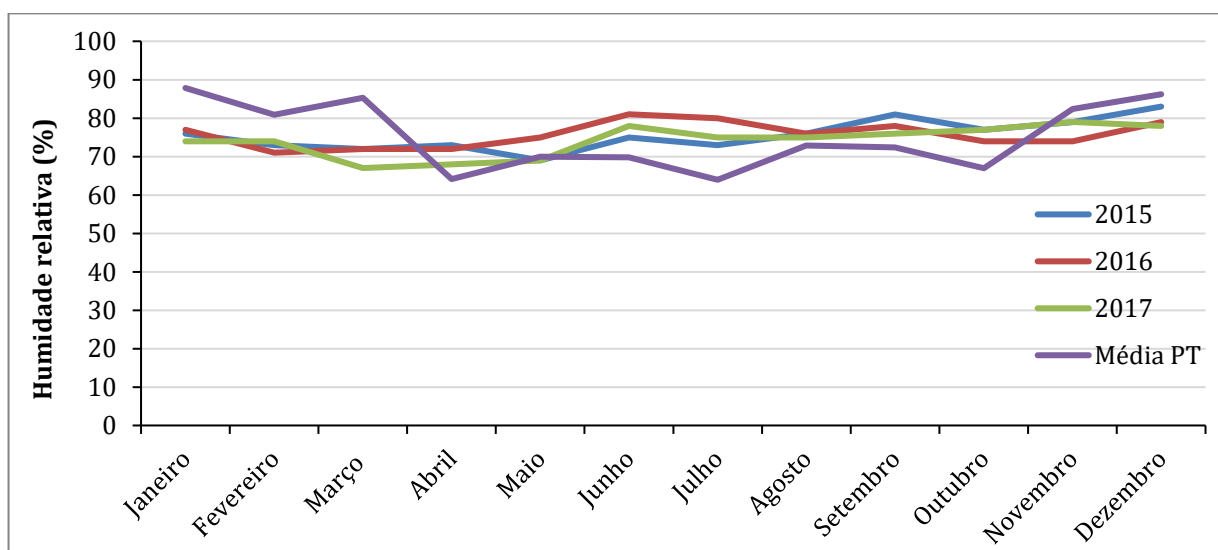


Figura 4.3 - Humidade relativa média na Florida (2015, 2016 e 2017) e o valor Médio para Portugal (1985-2015).

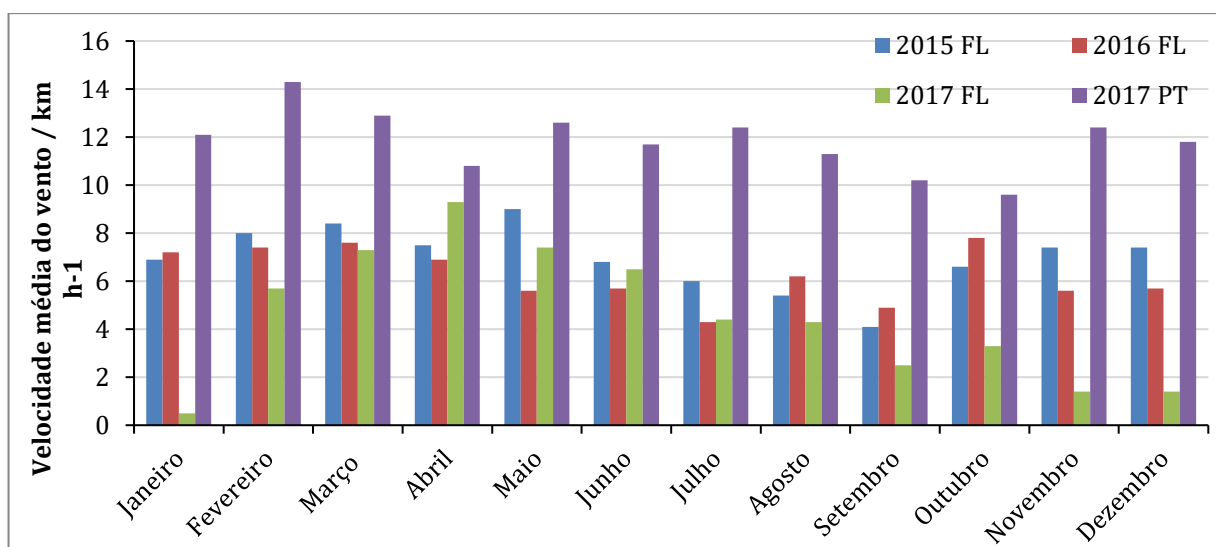


Figura 4.4 - Velocidade média do vento na Florida (2015, 2016 e 2017) e em Portugal (2017).

A Figura 4.5 mostra uma análise mais alargada (2000-2015) da temperatura de painel negro ao longo do ano, na Florida. Facilmente se observa que há um aumento considerável desse valor. Esta situação pode demonstrar o aumento da intensidade deste ambiente, sujeitando as tintas a um teste cada vez mais exigente.

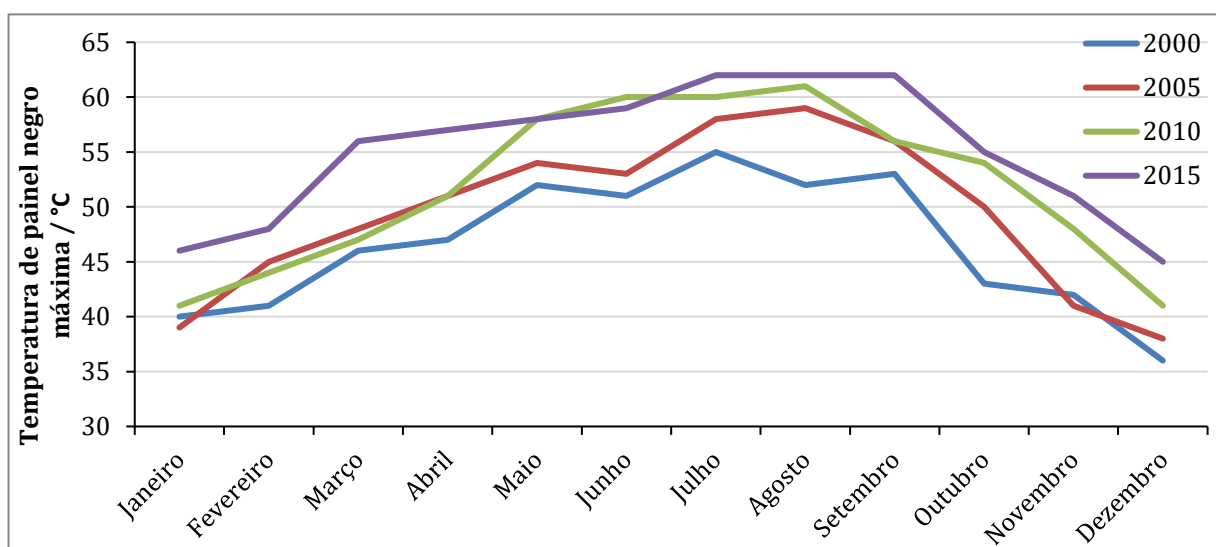


Figura 4.5 - Temperatura de painel negro na Florida para os anos 2000, 2005, 2010 e 2015.

4.1.2 Obtenção da TSR e da emissividade para diferentes tintas em pó

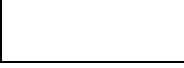
Como referido no capítulo 3.1, a TSR foi determinada para cerca de 40 tintas diferentes. Para tal, o espectrofotómetro mede as refletâncias (ρ_d) para os 20 comprimentos de onda distintos ao longo do espectro. A TSR foi obtida integrando estes valores em relação à irradiação solar (E_λ) (ASTM G173). Um exemplo de cálculo é demonstrado na Tabela 4.1. O valor da TSR obtido para todas as cores testadas é apresentado na Tabela B.1.

Tabela 4.1 - Cálculo da TSR para o produto preto e para o produto branco.

λ / nm	$E(\lambda)$ / $\text{W m}^{-2} [\text{nm}]^{-1}$	ρ_d Preto	TSR Preto	ρ_d Branco	TSR Branco
336,3	0,85	0,04	4,97 %	0,05	82,80 %
443,4	1,93	0,09		1,74	
480,3	2,07	0,09		1,90	
515,6	1,88	0,09		1,76	
552,4	1,87	0,08		1,74	
587,7	1,83	0,08		1,68	
623,9	1,67	0,07		1,50	
660,6	1,56	0,07		1,36	
697,9	1,42	0,06		1,29	
739,3	1,27	0,06		1,17	
784,8	1,19	0,05		1,09	
832,0	1,06	0,11		0,81	
881,2	0,92	0,04		0,80	
956,4	0,80	0,05		0,71	
1023,7	0,70	0,03		0,61	
1091,7	0,60	0,02		0,50	
1205,5	0,50	0,02		0,40	
1315,2	0,39	0,02		0,30	
1624,3	0,24	0,02		0,17	
2131,6	0,09	0,01		0,05	

A Tabela 4.2 apresenta o valor da TSR para algumas cores, bem como a sua distribuição pelo espectro. De realçar o produto Preto, que possui o valor mais baixo de refletância, a rondar os 5 %, comparativamente ao Branco, que possui o valor mais alto de refletância com 82,8 %. Quando comparados os dois Castanhos, observa-se a grande influência dos *Cool Pigments* na TSR. O aumento da refletância na zona do infravermelho em quase 16 % permite, de igual forma, o aumento da refletância total.

Tabela 4.2 - TSR e refletância, em cada banda do espectro, de alguns produtos.

Cor / versão		TSR / (%)	ρ @ IV / (%)	ρ @ VIS / (%)	ρ @ UV / (%)
Azul Escuro		30,4	22,6	5,3	2,4
Castanho		7,6	3,8	3,1	0,7
Castanho	<i>Cool Pig.</i> 	24,4	20,0	3,7	0,8
Preto		5,0	2,5	2,0	0,5
Branco		82,8	34,6	40,7	7,5

A emissividade de alguns produtos foi também determinada, tal como referido em 3.2. Parte dos valores determinados são apresentados na Tabela 4.3. A informação relativa aos restantes produtos avaliados encontra-se na Tabela B.1. Como é possível observar, os valores são muito semelhantes para todos os produtos, pelo que se espera pouca influência deste fator no cálculo da T_s .

Tabela 4.3 - Valores de emissividade determinados para alguns produtos.

Cor / versão		ϵ
Azul Escuro		0,86
Castanho		0,88
Castanho	Cool Pig.	0,87
Preto		0,87
Branco		0,86

4.1.3 Cálculo da Temperatura de Superfície

Observando o balanço energético ao painel exposto à intempérie (equação (5)) verifica-se que, para o cálculo da T_s , resta apenas estimar o coeficiente convectivo, h_c , e a $T_{c\acute{e}u}$. Para tal recorreu-se aos dados climáticos recolhidos.

O coeficiente convectivo foi obtido através das equações (8), (9) e (10), sendo a primeira adequada para um fluxo de calor constante. A variável v representa a velocidade do vento e x o comprimento da amostra. A massa volúmica (ρ_{ar}), a capacidade térmica mássica (c_{par}), a condutividade térmica (k_{ar}) e a viscosidade (μ_{ar}) do ar são dependentes da temperatura.[34]

$$Nu = \frac{h_c x}{k_{ar}} = 0,453 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (8)$$

$$Re = \frac{\rho_{ar} v x}{\mu_{ar}} \quad (9)$$

$$Pr = \frac{c_{par} \mu_{ar}}{k_{ar}} \quad (10)$$

Um exemplo de cálculo é demonstrado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Cálculo do coeficiente convectivo (h_c), a 27 °C.

$v /$ $m s^{-1}$	$x /$ m	$k_{ar} /$ $W m^{-1} K^{-1}$	$\rho_{ar} /$ $kg m^{-3}$	$\mu_{ar} /$ $kg m^{-1} s^{-1}$	Pr	Re	Nu	$h_c /$ $W m^{-2} K^{-1}$
0,69	0,13	0,026	1,18	$1,85 \times 10^{-5}$	0,71	$2,07 \times 10^4$	58,10	11,73

A $T_{\text{céu}}$ foi estimada através da equação (11) [35]. Está dependente da pressão de vapor (P_v), determinada pela equação (12), através da humidade relativa (H_r), da pressão atmosférica (P_{atm}) e da pressão de saturação (P_{sat}), sendo a última função da temperatura ambiente (T_{amb}). O K_T , *Clearness Index*, é a fração da radiação direta que atinge a superfície do planeta.[36]

$$T_{\text{Sky}} = 94 + 12,6 \ln(P_v) - 13K_T + 0,341T_{\text{amb}} \quad (11)$$

$$H_r = \frac{\frac{P_v}{P_{\text{atm}} - P_v}}{\frac{P_{\text{sat}}}{P_{\text{atm}} - P_{\text{sat}}}} \quad (12)$$

Um exemplo de cálculo é demonstrado na Tabela 4.5. Os valores de K_T médios mensais para a Florida e para Portugal são apresentados na Tabela A.2.

Tabela 4.5 - Cálculo da $T_{\text{céu}}$ a 27 °C de T_{amb} , 101,27 kPa de P_{atm} e K_T de 0,52.

H_r (%)	P_{sat} / kPa	P_v / kPa	$T_{\text{céu}}$ / °C
76,0	3,41	2,61	15,6

Já possuindo todos os dados necessários, segue-se o cálculo da T_s pela equação (5). Para cada mês do ano de 2017, em Portugal e na Florida, serão avaliados dois valores distintos de temperatura de superfície, sendo eles a $T_{s \text{ média}}$ e a $T_{s \text{ max}}$. A temperatura de superfície média ($T_{s \text{ média}}$) foi determinada recorrendo-se aos valores médios de temperatura ambiente e humidade relativa. Este valor permite ter uma visão da temperatura média atingida pelo painel durante o dia. A temperatura de superfície máxima ($T_{s \text{ max}}$) foi determinada admitindo a máxima temperatura ambiente e humidade relativa, bem como a ausência de vento ($h_c = 0$). Este valor permite avaliar um hipotético pico de temperatura. Foi ainda calculada a variação de temperatura (ΔT_s). Este valor permite avaliar a amplitude térmica da temperatura superficial entre a noite e o dia. Para tal calcularam-se duas outras temperaturas de superfície, que não possuem interesse prático de forma isolada. Uma obtida de forma semelhante à T_{max} , mas que não despreza a influência do vento. A outra obtida para temperatura ambiente e humidade relativa mínimas, bem como irradiação nula ($I = 0$), simulando a temperatura atingida durante a noite.

Foram estudados 84 produtos distintos. Dada a grande quantidade de cálculos, recorreu-se a uma sub-rotina em Visual Basic para Excel, que agilizou a obtenção dos resultados. Dada a não linearidade da equação, foi utilizada a ferramenta Solver do Excel. Essa sub-rotina é apresentada na Figura B.6. Um exemplo de cálculo é apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Cálculo da T_s média pela equação (5) para o produto Preto (Setembro de 2017).

TSR (%)	α	ϵ	$I / \text{W m}^{-2}$	$T_{\text{amb}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{céu}} / ^\circ\text{C}$	$h_c / \text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	$T_s / ^\circ\text{C}$
5,0	0,95	0,87	254,8	27,0	15,6	11,73	37,6

Os valores calculados para algumas das cores estão presentes na Tabela 4.7. A T_s média, a T_s max e o ΔT_s serão apresentados com os valores máximos anuais (2017), quer para Portugal, quer para a Florida. As temperaturas calculadas para os restantes produtos encontram-se na Tabela B.2.

Tabela 4.7 - Valor de T_s obtido para diferentes produtos (máximos anuais).

Cor / versão		TSR (%)	T_s média / $^\circ\text{C}$		T_s max / $^\circ\text{C}$		ΔT_s	
			FL	PT	FL	PT	FL	PT
Azul Escuro		30,4	39,5	34,3	74,9	69,8	40,4	27,7
Castanho		7,6	46,3	40,1	86,8	82,6	47,4	33,4
Castanho	Cool Pig. 	24,4	40,8	35,8	77,9	73,0	42,2	29,1
Preto		5,0	47,2	40,8	88,3	84,2	48,3	34,1
Branco		82,8	28,8	20,4	39,1	30,5	22,5	15,3

Com estes dados, é possível verificar que há uma diferença considerável entre a temperatura atingida pelos produtos na Florida (FL) e em Portugal (PT), sendo mais intensa no primeiro. Essa diferença é mais notória quando avaliada a variação de temperatura entre a noite e o dia.

Adicionalmente, é claramente visível a influência da TSR na magnitude da T_s atingida. Os produtos com TSR inferior atingem temperaturas de superfície superiores. Comparando, por exemplo, o produto Branco com o Preto é de realçar que, em média, as suas temperaturas podem diferir quase 20°C , podendo chegar a diferenças muito superiores em situações mais extremas. Também a amplitude térmica é mais intensa para produtos de baixa TSR.

Quando comparadas estas condições com as de degradação de uma tinta em pó de base poliéster, referidas no capítulo 2.3.1, claramente não são atingidos valores tão elevados de temperatura. No entanto, uma temperatura de superfície alta, nomeadamente para produtos de baixa TSR, em combinação com fatores como a humidade e a radiação, pode agravar de

forma intensa a sua degradação. Produtos de TSR superior aguentarão melhor esta combinação de fatores, dado que a temperatura atingida será inferior. Ainda assim, estes valores serão comparados, mais à frente, com a temperatura de transição vítrea.

4.1.4 Validação do modelo de cálculo da temperatura superficial

Em 3.7 foi descrito o método para a validação do modelo de obtenção da T_s . Esta validação é importante para garantir que, as temperaturas de superfície calculadas nos subcapítulos anteriores são uma boa estimativa para o que se passa na realidade. No ensaio 1 foram analisadas as tintas Escarlata, Cinzento e Castanho, enquanto no ensaio 2 foram analisados os produtos Preto, Branco e Branco Sujo. As cores escolhidas para análise abrangem toda gama de TSR em estudo nesta dissertação.

O valor do coeficiente convectivo e da $T_{c\acute{e}u}$, para cada ensaio, foram estimados da forma já exemplificada anteriormente. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.8. Surgiram dificuldades na medição da velocidade do vento. As condições de isolamento da instalação, bem como a grande sensibilidade do anemómetro foram as principais razões. Dessa forma, não foi possível obter um valor específico para a mesma, mas um intervalo entre 0,25 e 0,9 ms^{-1} . O valor usado para o cálculo do coeficiente convectivo foi o de 0,9 ms^{-1} .

Tabela 4.8 - Coeficiente convectivo e $T_{c\acute{e}u}$ estimados para os ensaios de validação do método de cálculo da T_s .

Ensaio	$h_c / \text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	$T_{c\acute{e}u} / ^\circ\text{C}$
1	7,05	14,51
2	7,05	12,23

Os resultados obtidos com a câmara termográfica foram comparados com os valores da T_s obtida pelo modelo. A Figura B.8 apresenta o teste estatístico a duas amostras emparelhadas. O resultado obtido não rejeita a hipótese nula ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) de as médias serem iguais (valor-p superior à significância). O intervalo de confiança é de 95 %. Assim, o modelo para o cálculo da T_s fica validado. Ainda assim, há que ter em conta todos os erros associados aos vários equipamentos utilizados. Para melhorar esta validação, o ideal seria testar vários valores de intensidade de radiação, humidade relativa, temperatura ambiente e velocidade do vento, bem como alargar a análise a mais cores.

4.2 Temperatura de Transição Vítrea e T_g dos produtos

Tal como referido em 3.3, foram determinados os valores da T_g para alguns dos produtos em estudo. O valor apresentado refere-se à temperatura de transição vítrea da tinta após cura. Na Tabela 4.9 são apresentados parte dos valores obtidos, estando a sua totalidade na Tabela B.3.

Tabela 4.9 - Valores de T_g de produtos após cura, obtidos por DSC.

Cor / versão		$T_g / ^\circ\text{C}$
Azul Escuro		66,1
Castanho		64,2
Castanho	Cool Pig.	63,8
Preto		63,1
Branco		65,1

Todos os valores obtidos são bastante semelhantes. Isto, porque foram analisados produtos com o mesmo sistema de resinas, componente maioritário da tinta. Esses valores devem ser comparados com as temperaturas de superfície atingidas pelos produtos e com a sua variação entre o dia e a noite. Essa comparação pode ser feita pela análise da Tabela 4.10. As T_s apresentadas foram calculadas para o ambiente da Florida.

Tabela 4.10 - Comparação entre a T_g e a T_s , na Florida, de alguns dos produtos.

Cor / versão		$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_s \text{ média} / ^\circ\text{C}$	$T_s \text{ max} / ^\circ\text{C}$	ΔT_s
Azul Escuro		66,1	39,5	74,9	40,4
Castanho		64,2	46,3	86,8	47,4
Castanho	Cool Pig.	63,8	40,8	77,9	42,2
Preto		63,1	47,2	88,3	48,3
Branco		65,1	28,8	39,1	22,5

Pode observar-se que a $T_{s \text{ média}}$, em nenhum caso, atinge a T_g . Assim, geralmente, as tintas irão permanecer no estado vítreo, acumulando tensões. No entanto, um pico de temperatura ($T_{s \text{ max}}$), leva a que a T_g seja ultrapassada em muitos produtos, nomeadamente os que possuem TSR inferior 45 %. Isto permite ao revestimento sair do estado vítreo e reverter as tensões sofridas. Isso daria aos produtos de TSR baixa a capacidade de responderem melhor às tensões sofridas. No entanto, este valor de T_s não deverá ser atingido com muita regularidade, não se esperando a permanência do produto fora do estado vítreo durante muito tempo. Já a variação da temperatura de superfície (ΔT_s) poderá ser um fator fulcral na degradação dos

revestimentos. A variação intensa provoca uma maior acumulação de tensões. Isto obriga o produto a manter-se constantemente fora do seu estado de equilíbrio, possibilitando o surgimento de microrroturas. Por essa razão, pode ser esperada uma maior degradação em produtos cuja variação da T_s seja superior, ou seja, produtos com TSR mais baixa.

4.3 Análise de dados de exposição natural

4.3.1 Comparação da degradação entre Portugal e Florida

Após o estudo sobre a TSR e sobre a T_g dos produtos da CIN Industrial Coatings, e quais os possíveis efeitos na sua durabilidade, interessa analisar o seu comportamento nos ensaios de envelhecimento natural. Como já referido, as tintas são sujeitas a este tipo de ensaios em duas localizações distintas, Portugal e Florida. Este último será o local onde o produto será verdadeiramente avaliado, para a obtenção dos selos de qualidade. No entanto, a quantidade de ensaios em território nacional é maior, por razões logísticas e económicas. Salvo exceções, que serão devidamente identificadas, as amostras enviadas para a Florida iniciaram o ensaio em maio de 2017. Os ensaios em Portugal iniciaram em novembro de 2016. Foram efetuadas avaliações periódicas às mesmas.

Neste tipo de ensaios, a degradação da tinta é avaliada pela Retenção de Brilho e pela Variação de Cor. Esta segunda propriedade não foi alvo de uma avaliação detalhada. Isto, porque os produtos do âmbito desta dissertação não sofreram uma degradação de cor significativa em nenhum dos ensaios executados. A utilização de pigmentos de boa qualidade pode ser a razão, que permite cumprir a variação de cor máxima definida. Assim, a propriedade em estudo será sempre a Retenção de Brilho, que revela um decaimento mais significativo.

De realçar que, na Florida, as amostras estão viradas a sul com inclinação de 5° , enquanto em Portugal, a inclinação é de 45° . Este facto, associado às diferenças dos ambientes nestes locais, implica que não é esperada uma mesma degradação numa tinta, exposta durante o mesmo período de tempo. Contudo, foram comparados os resultados obtidos para produtos testados em ambos os ambientes. A Tabela 4.11 revela essa comparação. Os produtos Laranja, Verde e Preto não possuem o mesmo sistema de resina poliéster abordado nesta dissertação. No entanto, os sistemas usados podem ser considerados semelhantes, pelo que a comparação da sua durabilidade não é problemática. Esta comparação permite estabelecer uma relação entre os ensaios realizados em Portugal e na Florida. De facto, a retenção de brilho, obtida por um dado produto, ao final de 12 meses na Florida, encontra-se entre dois valores: a retenção de brilho aos 24 e 26 meses de exposição em Portugal. Os gráficos da Figura 4.6 e da Figura 4.7 comparam a história da degradação, em ambos os ambientes, dos produtos Vermelho e Azul, reforçando a relação observada.

Tabela 4.11 - Comparação da Retenção de Brilho entre ensaios na Florida e Portugal.

Cor/versão		Retenção de Brilho / %		
		24 meses PT	12 meses FL	26 meses PT
Laranja		60,5	60,0	44,4
Vermelho		70,9	69,2	65,8
Azul		75,3	71,6	68,8
Verde		72,0	71,4	61,3
Cinzentos		69,3	56,1	50,7
Preto		59,0	43,2	41,0

Assim, para conseguir identificar quais os fatores que influenciam a durabilidade de uma tinta em pó, os dados obtidos para 24 meses em Portugal serão considerados semelhantes aos obtidos para 12 meses na Florida. Optou-se por esta equivalência após a realização de um teste de hipóteses para amostras emparelhadas, com recurso ao programa estatístico R. Deste teste conclui-se que a hipótese nula ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) não é rejeitada, quando comparados os 12 meses de Florida aos 24 meses em Portugal, com um intervalo de confiança de 95% (valor-p superior à significância) (Figura B.9). No entanto, esta hipótese é rejeitada para o período de 26 meses em Portugal (Figura B.10).

Desta forma a quantidade de dados de envelhecimento natural é muito maior, permitindo que a sua análise seja mais significativa.

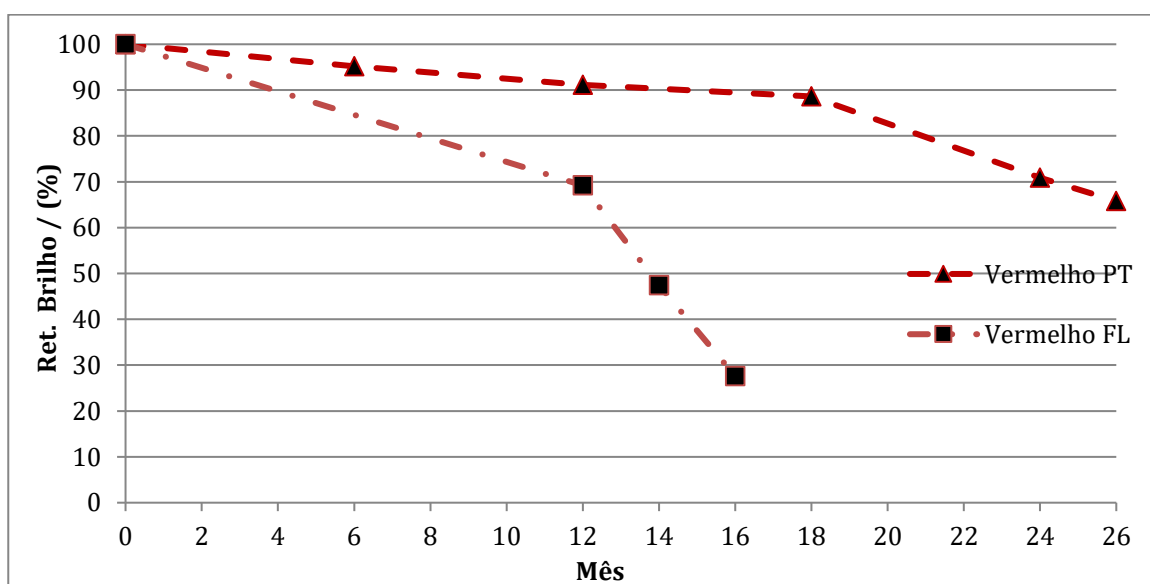


Figura 4.6 - História da degradação do produto Vermelho em Portugal e na Florida (linha adicionada para facilitar a leitura).

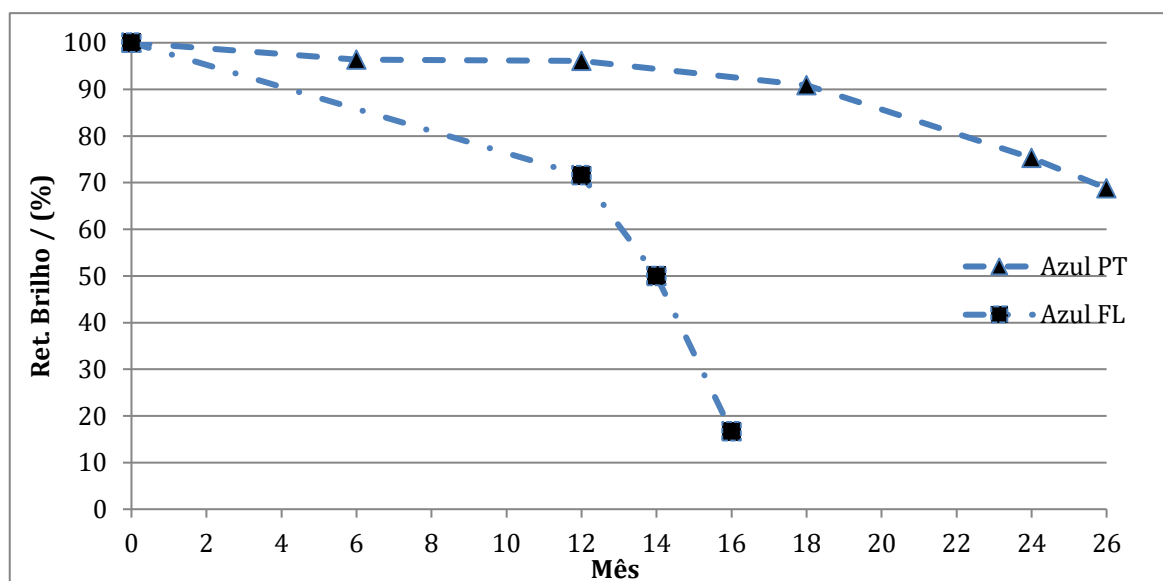


Figura 4.7 - História da degradação do produto Azul em Portugal e na Florida (linha adicionada para facilitar a leitura).

4.3.2 Avaliação da degradação consoante os fatores influenciadores da durabilidade

Como referido no capítulo 2.3, fatores como a TSR, a presença de dióxido de titânio, a quantidade de carga e pigmentos são fatores que podem ter influência na durabilidade de uma tinta em pó. Assim, foi observada a influência da TSR, do PVC, da fração mássica de carga, da fração mássica de pigmentos orgânicos e da fração mássica de dióxido de titânio na durabilidade de cada produto. Os gráficos que se seguem relacionam estes fatores com a retenção de brilho obtida ao final de 12 meses na Florida, ou nos 24 meses de exposição em Portugal. Por motivos de confidencialidade, alguns dados foram omitidos. O gráfico da Figura 4.8 mostra uma clara tendência sobre o efeito da TSR na durabilidade dos produtos. Produtos de TSR elevada obtêm

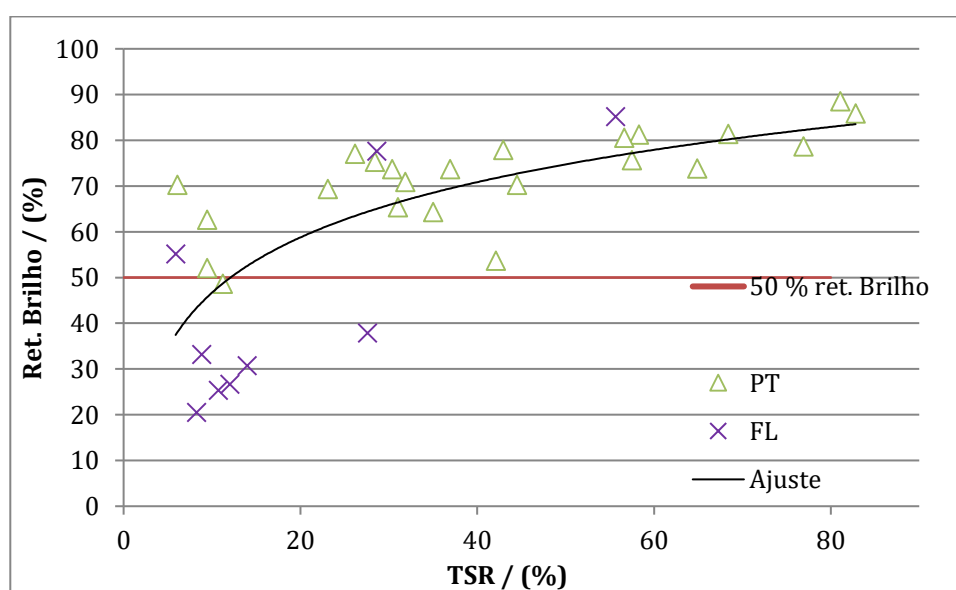


Figura 4.8 - Influência da TSR na durabilidade dos produtos.

retenções de brilho superiores na generalidade dos casos, garantindo a passagem no teste de exposição natural. Baixos valores de TSR levam a que a retenção de brilho dos produtos seja menor, reprovando-os neste ensaio. Tendo em conta o investigado nos capítulos anteriores, para valores de TSR baixos, maiores serão as T_s atingidas, bem como o seu ΔT_s . Esta poderá ser a razão principal que leva à reprovação dos produtos face ao teste da Florida. Para esta tendência foi obtido o ajuste da equação (13). Com este ajuste, pode afirmar-se que é garantida a passagem de um produto (Retenção de Brilho $\geq 50\%$) para valores de TSR superiores a 12,1 %. A análise estatística a este ajuste é abordada mais à frente.

$$\text{Retenção de Brilho} = 17,426 \ln(\text{TSR}) + 6,571 \quad (13)$$

Como já referido, não é possível prever a degradação de um dado produto, analisando apenas uma das suas propriedades. O seu comportamento é dependente de todos os fatores que caracterizam a tinta. No gráfico da Figura 4.9 é estudada a influência da fração mássica de carga. Constata-se que é assegurada uma retenção de brilho superior para quantidades de carga inferior. Com uma fração mássica normalizada de carga inferior a 0,5 é praticamente garantida a passagem no teste. Estes dados sugerem que, uma elevada quantidade de carga, aumenta a instabilidade da tinta. Instabilidade essa que surge com o aumento de interações entre as partículas de carga e pigmento. Essas irão contrariar as interações com a resina, provocando uma pior dispersão. Uma má dispersão origina um bloqueio das cadeias poliméricas, impedindo-as de dar uma resposta eficiente às tensões a que estão sujeitas.

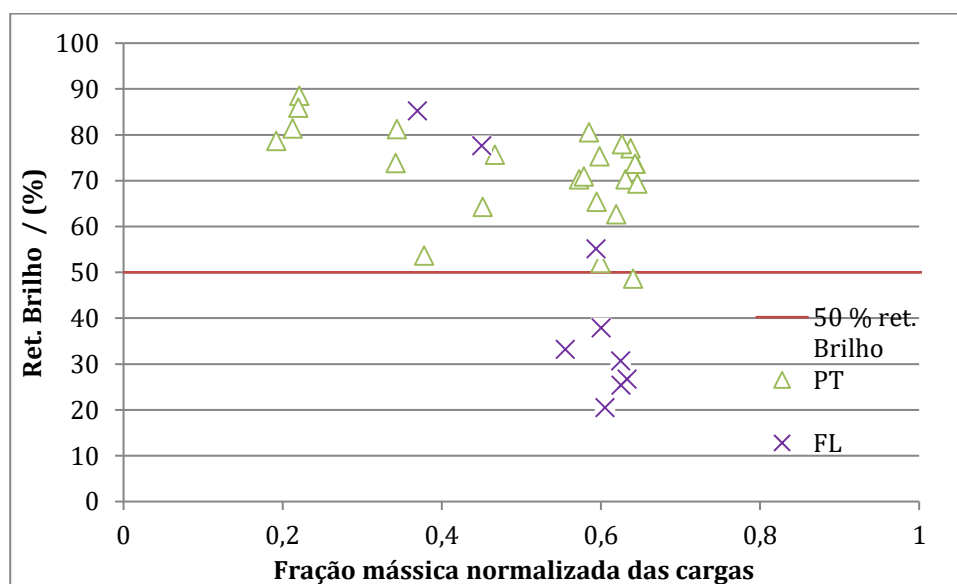


Figura 4.9 - Influência da percentagem mássica de carga na durabilidade dos produtos.

Os gráficos da Figura 4.10, da Figura 4.11 e da Figura 4.12, mostram o efeito do PVC e das frações mássicas de dióxido de titânio e de pigmentos orgânicos, respetivamente. O PVC é completamente dependente da quantidade de pigmento e carga, pelo que a sua análise é de difícil interpretação. Além disso só está disponível uma gama de valores muito estreita. Quanto

à percentagem mássica de dióxido de titânio, deve contabilizar-se a sua influência na própria TSR, dado que é um pigmento branco. Grandes quantidades de dióxido de titânio originam produtos de TSR elevada. Produtos esses que ultrapassam este teste com maior facilidade. No entanto, há que ter em conta duas situações inerentes ao uso deste pigmento. Neste teste, a capacidade de o dióxido de titânio absorver a radiação UV parece superar a sua propensão para a formação de radicais, responsáveis pela degradação da resina. Caso contrário, a sua utilização em elevada quantidade, provocaria uma degradação superior. Em caso de testes para produtos de Classe 2 ou superior, em que a duração da exposição é maior, os efeitos da radiação podem ser tais que inverta a tendência. O tratamento do pigmento pode ser essencial nestas situações. Por fim, é analisada a fração mássica de pigmentos orgânicos. Sendo estes os pigmentos mais suscetíveis a degradação, espera-se que a sua influência seja principalmente na variação de cor. Como já referido, nos produtos testados a variação de cor nunca foi um problema, pelo que não se avaliou essa área. A utilização de pigmentos de boa qualidade, com bons tratamentos, pode explicar o sucedido. A análise da sua influência na retenção de brilho não permite a obtenção de informação relevante.

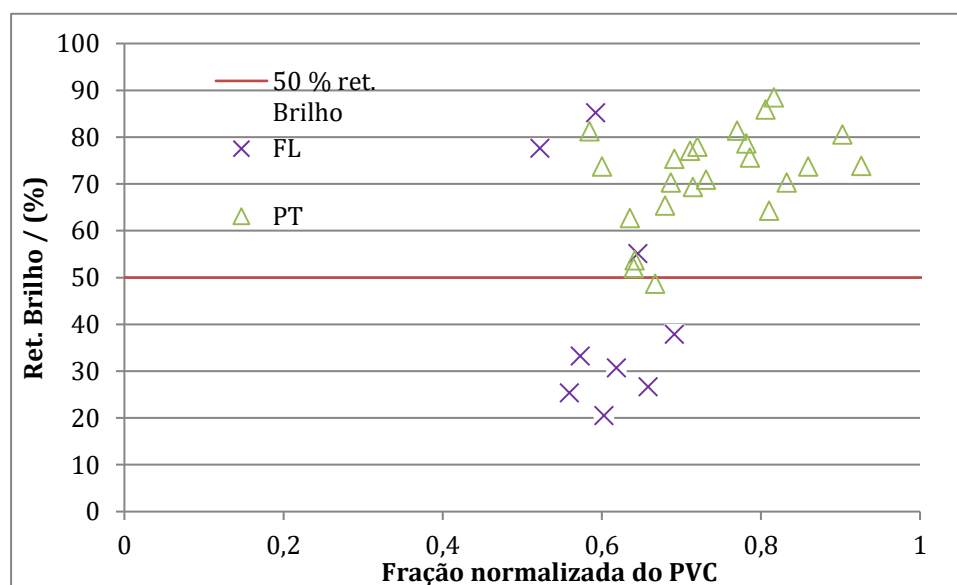


Figura 4.10 - Influência do PVC na durabilidade dos produtos.

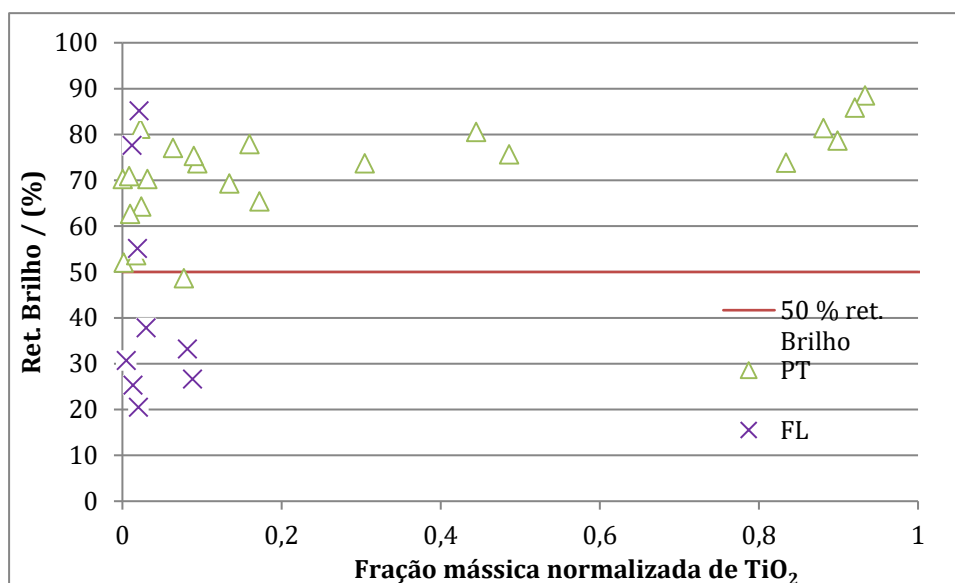


Figura 4.11 - Influência da fração mássica de dióxido de titânio na durabilidade dos produtos.

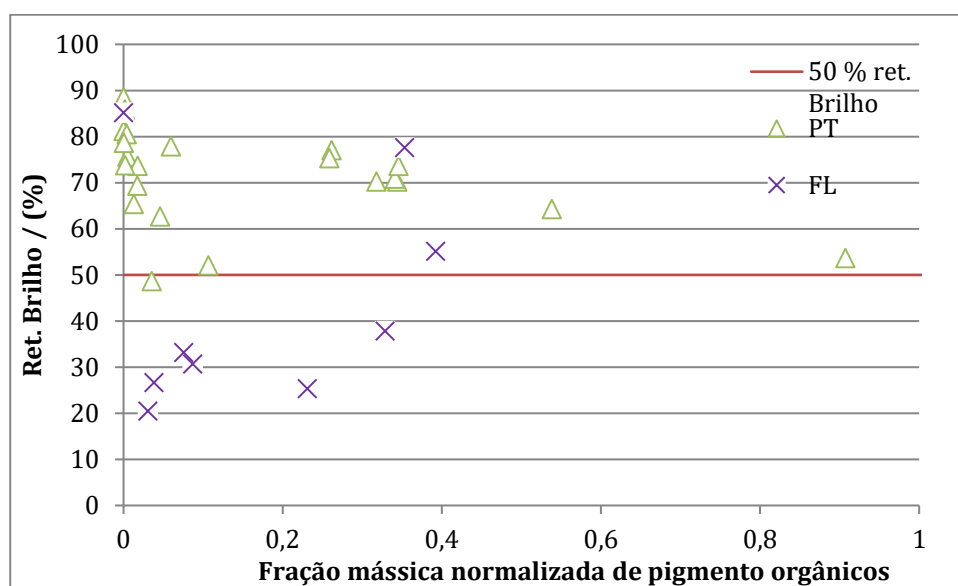


Figura 4.12 - Influência da fração mássica de pigmentos orgânicos na durabilidade dos produtos.

4.3.3 Análise estatística

Neste subcapítulo apresenta-se a análise estatística à regressão dos dados apresentados na Figura 4.8, realizada com o auxílio do programa estatístico R.

Interessa então perceber se o declive da regressão obtida é diferente de zero. Para tal é necessário realizar o seguinte teste de hipóteses, em que β representa o declive da regressão.

$$H_0: \beta = 0 \text{ contra } H_1: \beta \neq 0$$

Se a hipótese nula não for rejeitada conclui-se que não existe relação linear entre a retenção

de brilho e o logaritmo neperiano da TSR. Rejeitando essa hipótese conclui-se que a abcissa explica de forma relevante a variabilidade da ordenada. Se o valor de prova (valor-p) for inferior à significância então a hipótese nula é rejeitada. Este teste hipóteses assume uma população com distribuição normal.[37]

Por forma a aferir a veracidade da hipótese nula, efetuou-se a análise de variância. A Figura B.11 representa a tabela ANOVA obtida. Assim, visto que o valor de prova (valor-p = 0,0000032) é inferior ao nível de significância ($\alpha = 0,05$), rejeita-se a hipótese nula. Desta forma, pode-se afirmar, para um intervalo de confiança de 95 %, que o ajuste possui significância.

A Figura B.12 mostra os dados referentes à regressão e a Figura B.13 os intervalos de confiança associados ao declive e à ordenada na origem. A Figura 4.13 representa a forma linearizada desta regressão, os pontos experimentais e ainda a banda de confiança a 95 %. Apesar do coeficiente de correlação ($R^2=0,5203$) demonstrar um ajuste fraco há que ter em conta a grande variabilidade deste teste, bem como a ação dos outros fatores na degradação.

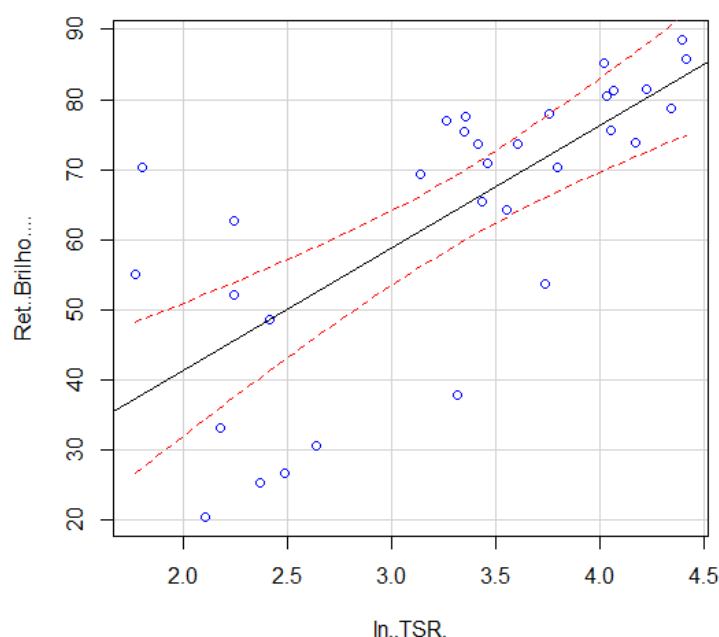


Figura 4.13 - Ajuste aos pontos experimentais na forma linearizada e banda de confiança.

4.4 Análise de dados de envelhecimento acelerado

Além da análise crítica dos resultados obtidos nos ensaios de envelhecimento natural, procedeu-se à realização de ensaios de envelhecimento acelerado, bem como à análise dos resultados obtidos. Como revisto anteriormente este tipo de ensaios distinguem-se consoante a fonte de radiação utilizada: lâmpadas UV fluorescentes e lâmpadas de xénon.

4.4.1 Câmaras de envelhecimento com lâmpadas UV fluorescentes

Em primeiro lugar, proceder-se-á à análise dos ensaios em câmaras de envelhecimento com lâmpadas UV fluorescentes. Estes ocorreram segundo a ISO 16474-3. Tendo em conta que apenas estão em análise tintas de Classe 1 / *Standard*, a duração do teste é de 300 horas.

O gráfico da Figura 4.14 compara, para uma série de produtos, a degradação obtida entre o ensaio em câmara de envelhecimento com lâmpadas UV (QUV-B) e o ensaio na Florida, ao final de 12 meses. É visível a não existência de correlação entre a degradação ocorrida entre o envelhecimento natural e acelerado. Ou seja, o QUV-B não consegue simular a exposição natural. Essa não correlação é facilmente explicada, logo à partida, pela diferença entre o tipo de radiação a que estão sujeitos os provetes. Tal como referido previamente, as lâmpadas usadas neste ensaio acelerado emitem muito pouca radiação acima dos 370 nm. Este pormenor tem duas grandes influências no tipo de degradação. Em primeiro lugar, e visto que a radiação UV é a grande responsável pela iniciação das reações que ocorrem na resina, espera-se que a sua intensificação surta maior efeito na degradação. Essa intensificação pode até provocar mecanismos que não acontecem em contexto real. Em segundo lugar, a falta de radiação IV e VIS diminui muito os efeitos de aumento da temperatura. Assim, nesse âmbito, é esperada uma degradação menos agressiva.

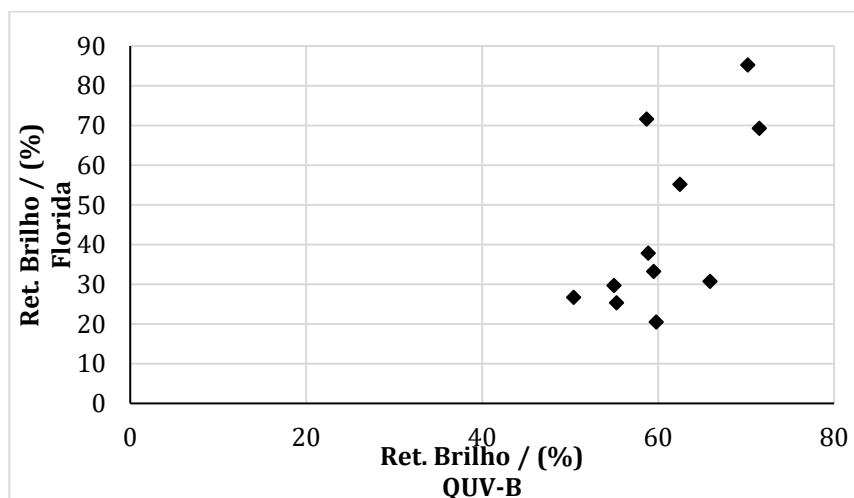


Figura 4.14 - Comparação entre retenção de brilho no ensaio de envelhecimento natural com o ensaio de QUV-B.

De seguida, é observada a degradação dos vários produtos em função das diferentes propriedades em análise. Por motivos de confidencialidade, alguns dos valores foram omitidos. Como é visível, todos os produtos passam este teste. Neste caso, a TSR não parece ser um fator de grande influência (Figura 4.15). Como determinado na Tabela 4.2, a parte da TSR alocada à região do UV possui muito pouca relevância. A refletância nas restantes zonas do espectro possuem ainda menos interesse, dado que as lâmpadas não emitem nesse comprimento de onda. Quanto à quantidade de carga (Figura 4.16), é mais uma vez observável que a tinta tem

um desempenho melhorado para frações mássicas normalizadas de carga inferiores a 0,5. A influência da má dispersão, com o aumento da quantidade de carga, deixa a resina mais exposta à radiação UV, degradando-a. O PVC (Figura 4.17), dependente quer da carga quer dos pigmentos, não parece de todo influenciar a retenção de brilho, assim como a fração mássica de orgânicos (Figura 4.18). A amplitude de dados quanto à quantidade de dióxido de titânio também não permite retirar conclusões (Figura 4.19).

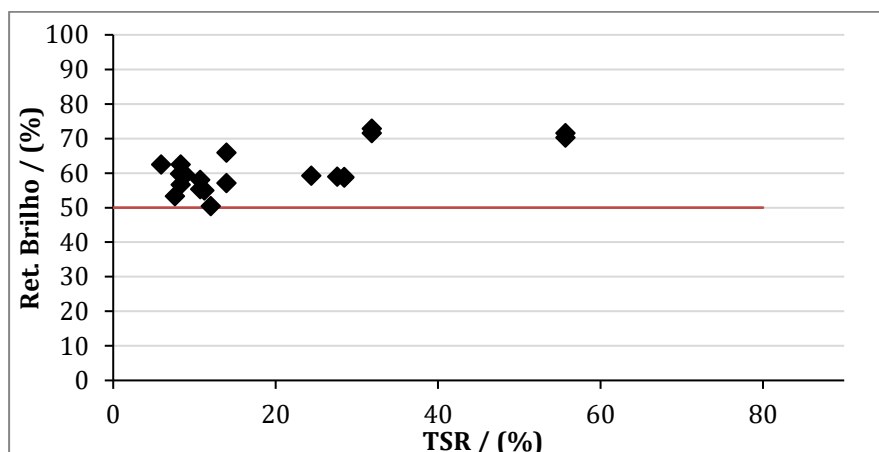


Figura 4.15 - Degradação em QUV-B em função da TSR.

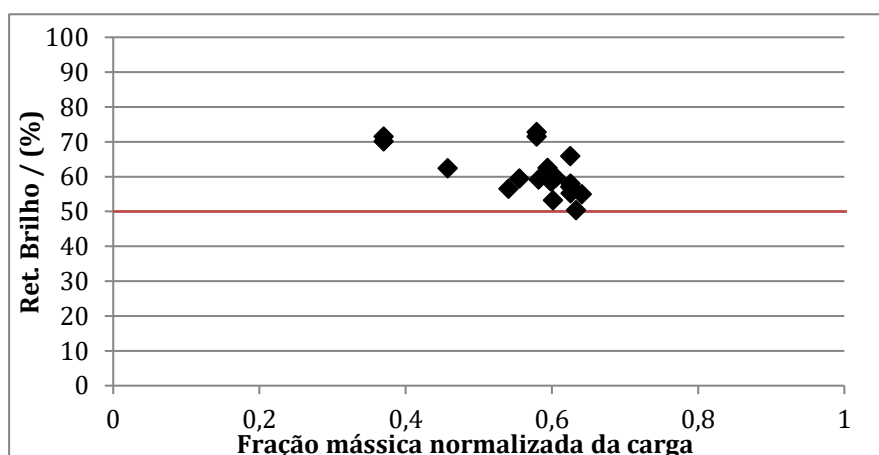


Figura 4.16 - Degradação em QUV-B em função da quantidade de Carga.

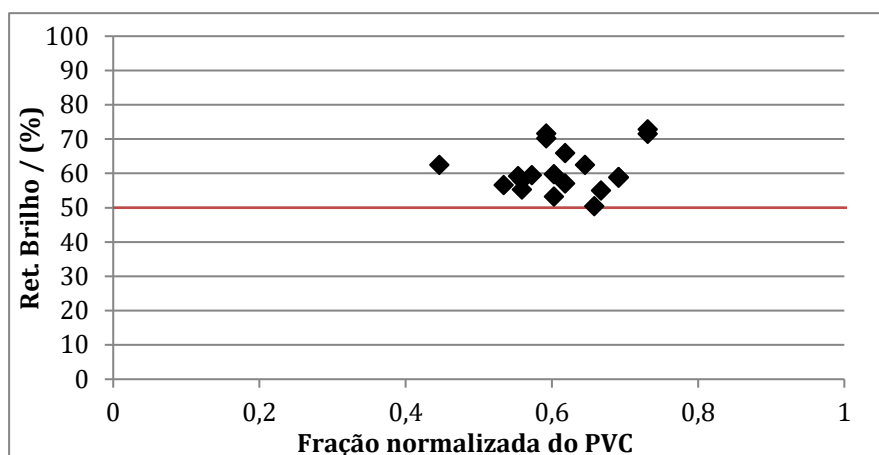


Figura 4.17 - Degradação em QUV-B em função do PVC.

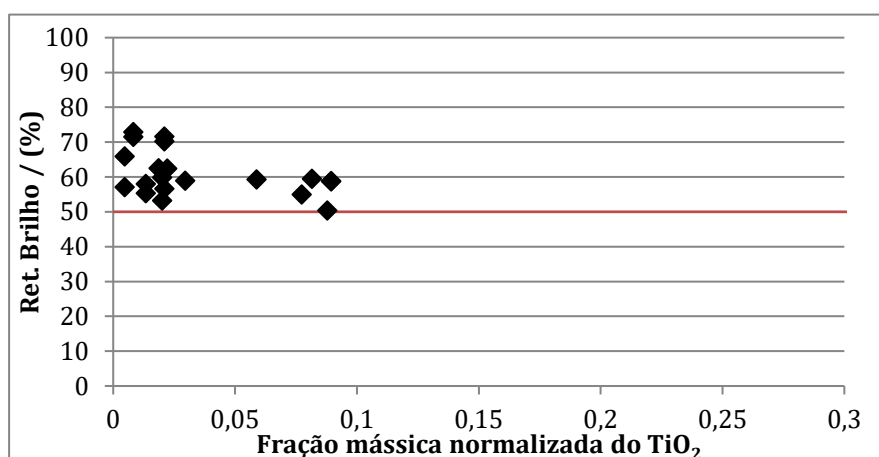


Figura 4.18 - Degradação em QUV-B em função da quantidade de dióxido de titânio.

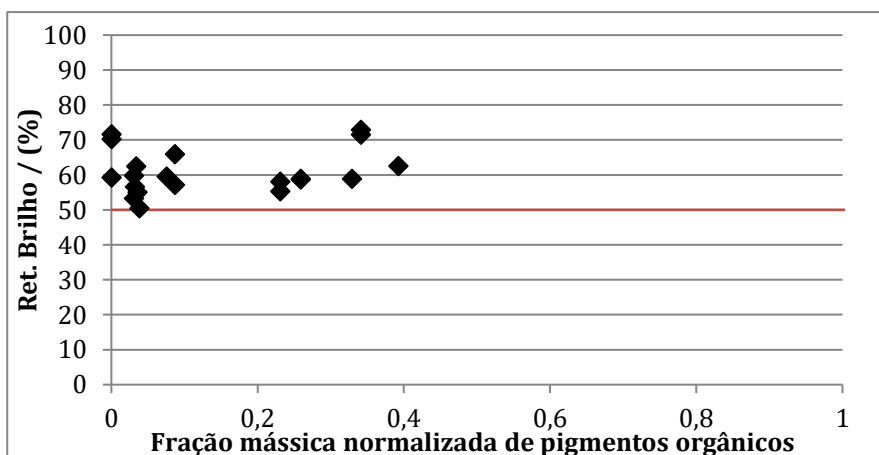


Figura 4.19 - Degradação em QUV-B em função da quantidade de pigmentos orgânicos.

4.4.2 Câmara de envelhecimento com lâmpada de xénon

Foram também analisados e efetuados ensaios em câmara de envelhecimento com lâmpada de xénon. Nesta categoria podem ser distinguidos dois ensaios, tal como referido em 3.6. Os dados sobre o teste, realizado segundo a ISO 16474-2, são apresentados de seguida. Tendo em conta que este estudo abrange apenas produtos de Classe 1 / *Standard*, a duração do teste é de 1000 horas. De realçar que, dado o número limitado de ensaios, serão analisados diferentes tipos de resina poliéster. No entanto, para a comparação da degradação, essas diferenças não serão um fator fulcral. No gráfico da Figura 4.20 está representada a retenção de brilho obtida ao final de 12 meses, na Florida, em função da mesma medida de degradação ao final de 1000 horas, em câmara de envelhecimento com lâmpadas de xénon (xénon). Tal como concluído para os ensaios de QUV-B, não há correlação entre estes dados. Ou seja, este ensaio não é capaz de simular o que ocorre em envelhecimento natural.

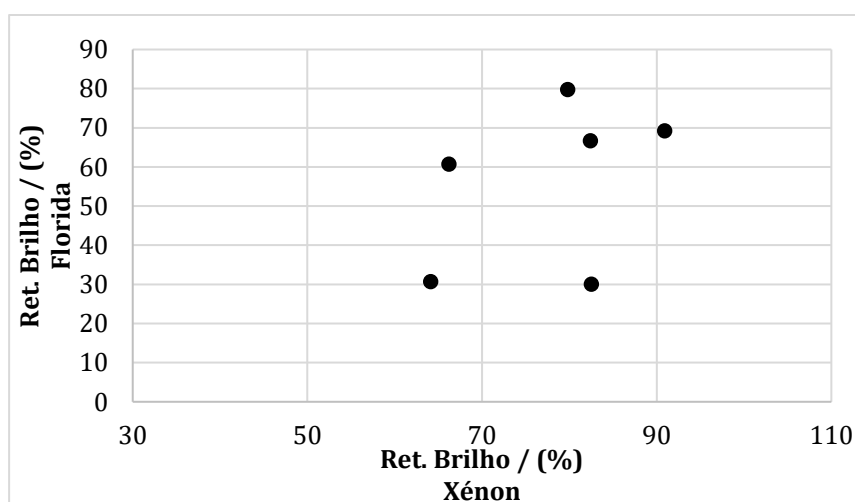


Figura 4.20 - Comparação entre retenção de brilho no ensaio de envelhecimento natural com o ensaio de xénon.

O segundo ensaio de envelhecimento acelerado em xénon foi realizado num equipamento distinto, tal como já referido em 3.6. Neste equipamento foram testadas condições diferentes das que são definidas pela ISO 16474-2. O objetivo destas alterações é aproximar os resultados de degradação obtidos, ao final de 1000 horas, aos resultados obtidos em envelhecimento natural. Na Tabela 4.12 são comparadas as diferenças entre os ensaios. A grande diferença, provocada entre os dois testes, está associada ao aumento da duração da fase de aspersão de água. Esta alteração tem o objetivo de aumentar o tempo de contacto dos provetes com a água. Como referido anteriormente, a degradação da resina é intensificada na presença de água. Os altos níveis de precipitação, observados na Florida, promovem o contacto dos revestimentos com água em abundância. Assim, com o aumento da duração da fase de aspersão, pretende-se simular o efeito da precipitação. Devido a limitações do equipamento a irradiação utilizada não foi a mesma. No entanto, para efeitos de comparação, a irradiação a

340 nm é de, aproximadamente, $0,23 \text{ W m}^{-2}$. A idade final da lâmpada de xénon foi de 2400 horas. No entanto, a irradiação emitida no final do teste manteve-se semelhante à inicial. Dado que o equipamento utilizado não mede nem controla a humidade relativa, surgem diferenças consideráveis nos ciclos de humidade. Estes são apresentados na Figura B.14. De realçar, que o posicionamento do higrómetro dentro do equipamento pode ter afetado os resultados obtidos.

Tabela 4.12 - Comparação entre os parâmetros definidos nos ensaios de xénon realizados.

	Parâmetros ISO 16474-2	Novos Parâmetros
Irradiação Controlada/ W m^{-2}	0,51 (@ 340 nm)	250 (@ 300 - 800 nm)
Duração total / h	1000	1000
Duração total ciclo / min	120	120
Duração fase seca / min	102	90
Duração aspersão / min	18	30
Humidade relativa fase seca (%)	50	-
BST / °C	65	65

Os resultados obtidos por este novo ensaio de xénon, bem como a comparação com os dados de degradação de envelhecimento natural são apresentados na Tabela 4.13. De realçar que, os dados de envelhecimento natural apresentados dizem respeito a 12 meses de exposição, na Florida, ou a 24 meses de exposição, em Portugal, seguindo a equivalência obtida anteriormente. Analisando a tabela, os resultados obtidos neste ensaio de xénon continuam bastante distantes dos obtidos em envelhecimento natural, ou seja, a alteração promovida não foi suficiente para recriar a mesma intensidade de degradação. No entanto, é observável que, a tinta com melhor desempenho em envelhecimento natural (Azul), obtém o melhor desempenho neste envelhecimento acelerado. Da mesma forma se comporta o produto Castanho, possuindo o pior desempenho nos dois ensaios. Isto pode indicar que, as alterações promovidas, podem ser parte da solução para aprimorar a capacidade de simulação de um ensaio na Florida. É também importante realçar, o estudo realizado com os três castanhos presentes na tabela. Uma das versões utiliza *Cool Pigments* e a outra sofreu uma redução de carga. Em ambos os casos existiram melhorias de desempenho, relativamente à versão tradicional. O aumento da retenção de brilho neste ensaio acelerado dá a garantia que, o desempenho destas duas versões, em ambiente natural, será também superior.

Tabela 4.13 - Resultados obtidos pelo novo ensaio de xénon e comparação com envelhecimento natural.

Cor / versão		Ret. Brilho / (%)	
		Novo Xénon	Envelhecimento Natural
Vermelho		80,5	65,8
Azul		82,8	68,8
Cinzento		75,5	29,7
Verde		80,4	30,7
Castanho		56,4	20,5
Castanho	< % Carga	80,8	-
Castanho	<i>Cool Pig.</i>	84,6	-

5 Conclusões

O objetivo desta dissertação é oferecer aos produtos da CIN Industrial Coatings vantagens competitivas. Pretende-se que essas vantagens sejam conseguidas pelo desenvolvimento de tintas em pó com um custo competitivo e elevado desempenho. Os produtos para o mercado de arquitetura devem assegurar estabilidade exterior, mantendo o brilho e a cor ao longo do tempo de utilização. Verificou-se que produtos semelhantes, mas com cores distintas, apresentavam estabilidades diferentes. Assim, decidiu-se estudar a relação entre a TSR de vários produtos, a sua temperatura de superfície e a sua estabilidade.

Obteve-se os valores da TSR dos diversos produtos em estudo, a temperatura de superfície atingida por cada um deles, quando estão em exposição natural, e a amplitude térmica a que estão sujeitos. Verificou-se que, os produtos de TSR baixa apresentam temperaturas de superfície superiores à dos produtos com uma TSR mais elevada. Também se verificou que os produtos de TSR inferior atingem amplitudes térmicas superiores. O produto preto é o que apresenta a TSR mais baixa (5 %), com uma temperatura de superfície média máxima durante o dia de 47,2 °C e amplitude térmica máxima de 48,3, na Florida.

Avaliou-se a temperatura de transição vítrea dos produtos em estudo. Os valores obtidos diferem pouco entre produtos, dado que estes são constituídos pela mesma resina poliéster, constituinte maioritário; foi obtido um valor próximo dos 64 °C. Comparou-se esta temperatura com a temperatura de superfície média máxima de cada produto, quando em exposição. Concluiu-se que o revestimento nunca ultrapassa a temperatura de transição vítrea. Nesse estado a acumulação de tensões é maior, originando uma degradação mais intensa. A maior amplitude térmica, associada aos produtos de TSR baixa, promove uma maior acumulação de tensões na tinta.

Procedeu-se à análise do desempenho dos produtos em ensaios de envelhecimento natural. Por razões logísticas e económicas, muitos produtos são testados em Portugal, apesar de o verdadeiro interesse ser a estabilidade dos mesmos na Florida. Por isso, comparou-se a degradação obtida entre os ensaios de envelhecimento realizados em Portugal e na Florida. Concluiu-se, para um intervalo de confiança de 95 %, que a degradação aos 24 meses em Portugal e aos 12 meses de Florida são semelhantes.

Analisou-se a influência de vários fatores na estabilidade das tintas em pó, em ensaios de envelhecimento natural. A retenção de brilho foi a característica analisada. Concluiu-se que os produtos de TSR baixa possuem maior taxa de reprovação. Segundo o ajuste obtido, para um intervalo de confiança de 95 %, produtos com TSR inferior a 12,1 % atingem retenções de brilho inferiores a 50 %, reprovando no teste. Verificou-se que um dado produto obtém bom desempenho, quando possui fração normalizada de carga inferior a 0,5. Verificou-se que tintas com elevada concentração em dióxido de titânio obtiveram um melhor desempenho. O efeito

da radiação UV, na formação de radicais na superfície das partículas de dióxido de titânio, não é um fator relevante para produtos de Classe 1 / *Standard*.

Analisaram-se os resultados dos ensaios de envelhecimento acelerado em câmaras com lâmpadas UV fluorescentes. Verificou-se a inexistência de correlação entre estes e os ensaios de envelhecimento natural. No entanto, concluiu-se novamente que, frações normalizadas de carga inferiores a 0,5 providenciam um melhor desempenho aos produtos.

Analisaram-se os resultados dos ensaios de envelhecimento acelerado em câmaras com lâmpadas de xénon. Verificou-se a inexistência de correlação entre estes e os ensaios de envelhecimento natural. Testou-se um novo procedimento para este tipo de ensaios, com o objetivo de simular o ambiente da Florida. Para isso aumentou-se a duração da fase de aspersão de água. Verificou-se que, os resultados de degradação obtidos continuam distantes dos obtidos nos ensaios de exposição natural.

Este trabalho permitiu responder a algumas das perguntas inicialmente formuladas e levantou muitas outras. São, desta forma, feitas algumas sugestões de trabalho futuro:

- A utilização de *Cool Pigments* é ainda muito limitada a nível de cores e custo. No entanto, pode ser parte da solução deste problema, dado que permite a redução da T_g atingida pelos revestimentos;
- Estudar a influência da diminuição da temperatura de transição vítrea e da massa molecular na durabilidade das tintas em pó;
- Testar novos ensaios de envelhecimento acelerado, que permitam obter resultados o mais próximos possível dos obtidos em envelhecimento natural.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Como previam os objetivos para este trabalho, inicialmente, foi efetuado um enquadramento sobre a utilização das tintas em pó para o revestimento de alumínio para arquitetura. Este enquadramento permitiu ter a noção sobre a exigência do mercado e perceber a importância da obtenção de selos de qualidade.

Para a obtenção de selos de qualidade, os produtos devem ultrapassar, entre outros, um teste de envelhecimento natural que é realizado na Florida. Como pretendido, foi efetuada uma caracterização desse ambiente por forma a perceber a sua influência na degradação dos provetes. A recolha bibliográfica de possíveis métodos de degradação das tintas em pó foi também muito importante para entender esses mecanismos.

Um dos fatores de degradação estudados foi a TSR. Foi possível perceber que a sua influência é bastante considerável na aprovação de produtos. No entanto foram tidos em conta outros fatores para um estudo mais completo sobre a degradação das tintas. O estudo destes outros fatores poderia ser aprofundado, obtendo-se melhores conclusões. Para isso seria necessário testar amostras em que fosse estudado apenas um dos fatores.

Com esse estudo foi possível a sugestão de ajustes às formulações, por forma a combater o efeito da TSR na degradação. Este último objetivo foi parcialmente completo, dado que não foram testadas essas sugestões. Isto envolveria muito mais tempo, para ser possível a realização de ensaios de envelhecimento. Ensaios esses que têm a duração mínima de 12 meses, impossibilitando, assim, a realização dos mesmos para esta dissertação.

6.2 Apreciação final

De facto, a CIN Industrial Coatings proporcionou-me uma oportunidade muito boa de contacto com o ambiente empresarial. Permitiu-me perceber a importância da formação académica e a aplicação dos conhecimentos em casos de interesse prático.

Além disso, a percepção sobre o fabrico de tintas, em especial tintas em pó, pode ser algo muito útil para o meu futuro. É uma indústria importante em Engenharia Química, no entanto pouco aprofundada no curso.

Tenho grande esperança que o trabalho desenvolvido nesta dissertação seja muito útil. Espero que permita à empresa obter cada vez melhores resultados e crescer a nível mundial.

7 Referências

1. CIN Corporate. 2018 [consultado em Novembro 2018]; Disponível em: <https://www.cin.com/pt/>.
2. CIN, S.A., *Relatório de Contas Consolidado CIN S.A.* 2017.
3. CIN Industrial Coatings. 2018 [consultado em Novembro 2018]; Disponível em: <http://www.cin-industrial.com>.
4. Marrion, A., *The Chemistry and Physics of Coatings*. 2004, Great Britain: Royal Society of Chemistry.
5. Pianoforte, K., *Powder Coatings Market*, in *Coatings World*. 2016.
6. PCI. *What is Powder Coating?* [consultado em Setembro 2018]; Disponível em: <https://www.powdercoating.org/general/custom.asp?page=WhatIsPC>.
7. *Powder Coatings Market Analysis By Resin Type (Epoxy, Polyester, Epoxy-Polyester, Acrylic, Polyurethane), By Application (Consumer Goods, Automotive, Architectural, General Industries, Furniture) And Segment Forecasts To 2024*, G.V. Research, Editor. 2016: Grand View Research.
8. Bate, D.A., *The Science of Powder Coatings: Chemistry, Formulation and Application*. 1990: SITA Technology
9. Patterson, H.E., J.C. Malloy, and B. Fawer, *Powder Coating: The Complete Finisher's Handbook*. 1994, Alexandria: The Powder Coating Institute.
10. Lange, P.G.d., *Powder Coatings: Chemistry and Technology*. Coatings Compendia. 2004, Hannover: Vincentz Network.
11. Heubach, *IR Reflecting Pigments* 2014.
12. Weatherall, I.L. and B.D. Coombs, *Skin color measurements in terms of CIELAB color space values*. Journal of investigative dermatology, 1992. **99**(4): p. 468-473.
13. ATLAS, *Weathering Testing 101 - Back to Basics: The Question on Everyone's Mind*. Weathering Consulting Insights, 2016. **5**(18).
14. Valet, A. and A. Braig, *Light Stabilizers for Coatings*. European Coatings Library. 2017, Hannover: Vincentz Network.
15. NCDC, *Climate of Florida*. National Climatic Data Center: North Carolina.
16. Lambourne, R. and T.A. Strivens, *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*. 1999, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
17. Schmidt, T. and R. Baumberger, *Architectural Powder Coatings: A Standards and Performance Comparison*. Sun Spots: Material Testing Product and Technology News, 2012. **42**(92).
18. QUALICOAT, *Specifications for a Quality Label for Liquid and Powder Organic Coatings on Aluminium for Architectural Applications*, QUALICOAT, Editor. 2017.
19. GSB, *International Quality Regulations For The Coating of Building Components: Aluminium*, G. International, Editor. 2017.
20. Levinson, R., H. Akbari, and P. Berdahl, *Measuring solar reflectance—Part II: Review of practical methods*. Solar Energy, 2010. **84**(9): p. 1745-1759.
21. Kesler, W., *Modeling of Total Solar Reflectance as a Formulation Tool*. Coatings Tech, 2016.

22. Gheno, G., et al., *Determination of degradation kinetics of two polyester thermosetting powder coatings using TGA and colorimetric analysis*. Progress in Organic Coatings, 2015. **78**: p. 239-243.
23. Perera, D.Y., *Effect of thermal and hygroscopic history on physical ageing of organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 2002. **44**(1): p. 55-62.
24. Wang, D.L., et al., *Effect of TiO₂ pigment type on the UV degradation of filled coatings*. Journal of Coatings Technology and Research, 2011. **8**(1): p. 19-33.
25. Maetens, D., *Weathering degradation mechanism in polyester powder coatings*. Progress in organic coatings, 2007. **58**(2-3): p. 172-179.
26. Molhoek, L., C. Posthuma, and P. Gijsman, *Weathering well: Super-durable polyester powder coatings pass the Florida degradation test*. European Coatings Journal, 2013. **12**: p. 79-82.
27. van der Linde, R., E.G. Belder, and D.Y. Perera, *Effect of physical aging and thermal stress on the behavior of polyester/TGIC powder coatings*. Progress in organic coatings, 2000. **40**(1-4): p. 215-224.
28. Herbst, W. and K. Hunger, *Industrial organic pigments: production, properties, applications*. 2006: John Wiley & Sons.
29. Castro, A.S., *Análise da Refletância de cores de tintas através da técnica Espectrofotométrica*. 2002, Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas: Campinas, SP.
30. Vieira, S.G., *Funcionalização de nanomateriais para aplicações em conversão térmica de energia solar*, in *Departamento de Química e Bioquímica*. 2008, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa: Lisboa.
31. Atlas, *Weather Summary Reports*. Atlas: Weathering Testing Solutions.
32. IPMA, *Boletim Climatológico Anual Portugal Continental 2017*. Instituto Português do Mar e da Atmosfera, I.P.
33. ECJRC. *Photovoltaic Geographical Information System*. 2017 [consultado em Outubro 2018]; Disponível em: <http://re.jrc.ec.europa.eu/>.
34. Holman, J.P., *Heat Transfer*. 10th ed. 2010: McGraw Hill Higher Education.
35. Aubinet, M., *Longwave sky radiation parametrizations*. Solar energy, 1994. **53**(2): p. 147-154.
36. Duffie, J.A. and W.A. Beckman, *Solar engineering of thermal processes*. 2013: John Wiley & Sons.
37. Ross, S.M., *Introduction to probability and statistics for engineers and scientists*. 2004: Elsevier.
38. Pietschmann, J., *Powder Coating: failures and analyses*. 2004, Hannover: Vicentz Network.
39. PCC. *Machu Test: Accelerated Salt Spray Test*. [consultado em Outubro 2018]; Disponível em: <http://www.powdercc.com/pdf/Machu%20Test.pdf>.

A. Anexos

A.1 Mercado de tintas em pó

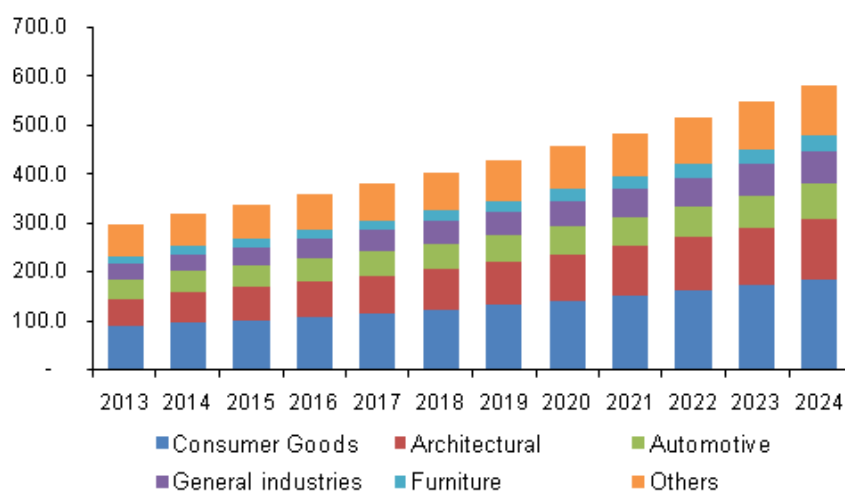


Figura A.1 - Volume do mercado Americano, por aplicação, 2013 - 2024 (quilotoneladas) - adaptado de [7]

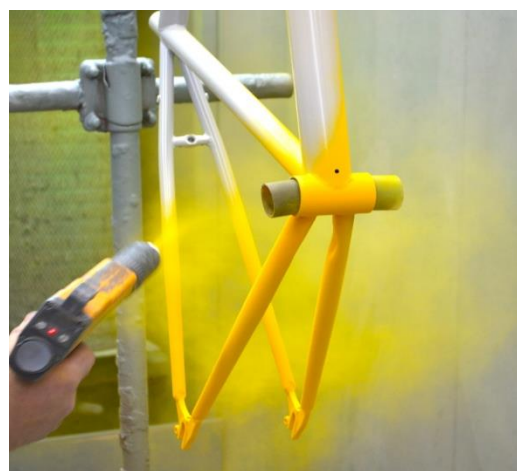


Figura A.2 - Exemplos da aplicação das tintas em pó.

Fonte: (esquerda) http://www.kholeeblasting.com.img.800cdn.com/e/upload/s6/product/image/2017/11/LPG_Cylinder_Powder_Coating_Line_2.jpg - acedida a Setembro de 2018; (direita) <https://ekosouz.ru/images/B2B/69649.jpg> - acedida a Setembro de 2018

A.2 Processo Produtivo e Método de aplicação

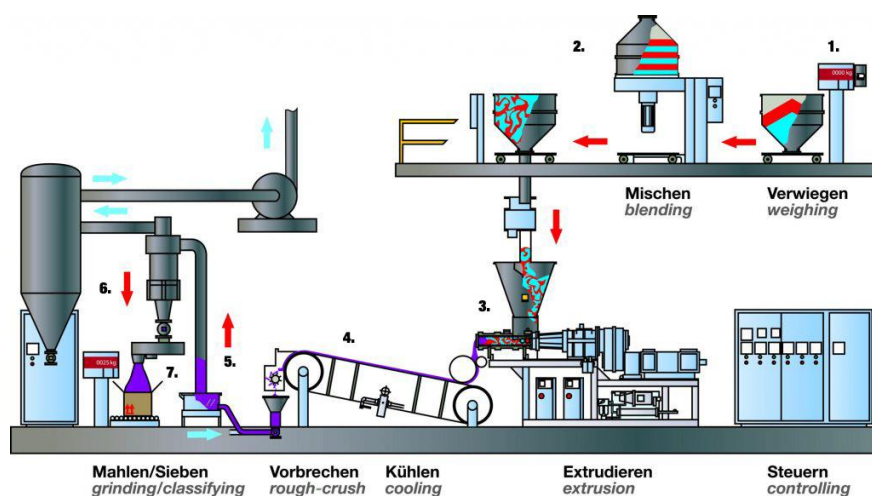


Figura A.3 - Esquema do processo produtivo para tintas em pó.

Fonte: <https://www.freilacke.com/wp-content/uploads/2016/12/Produktionsprozess-PL.jpg> - acedida a Setembro de 2018

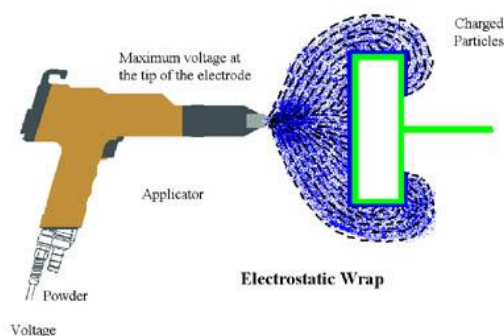


Figura A.4 - Método de aplicação por spray eletrostático.

Fonte: http://www.sppcinc.com/powder_coating - _acedida a Setembro de 2018.

A.3 Ensaio de envelhecimento natural



Figura A.5 - Instalações do SFTS. [31]



Figura A.6 - Banco de exposição com inclinação de 5 °. [31]

A.4 Informação adicional a Materiais e Métodos

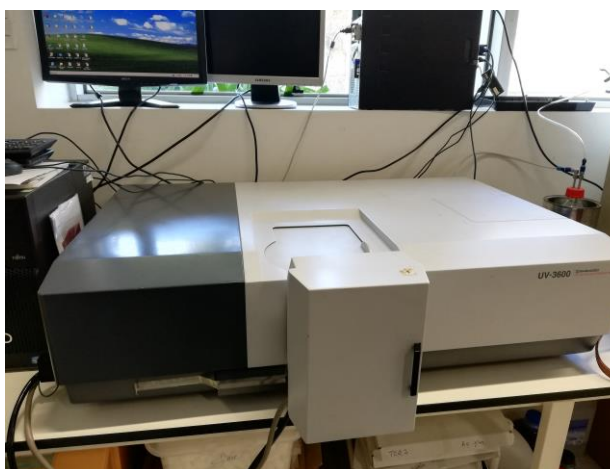


Figura A.7 - Espectrofotómetro utilizado para a determinação da TSR.



Figura A.8 - Emissómetro utilizado para a determinação da emissividade.



Figura A.9 - Equipamento de DSC utilizado para a determinação da T_g .



Figura A.12 - Higrômetro Vaisala HM70



Figura A.10 - Medidor de Brilho.

Tabela A.1 - Método de variação de temperatura imposto pelo equipamento de DSC.

#	$T_{obj} / ^\circ\text{C}$	Rampas dinâmicas/isotérmicas
1	25	5 min
2	110	10 K/min
3	110	2 min
4	20	-5 K/min
5	20	15 min
6	250	10 K/min
7	250	2 min
8	150	-10 K/min
9	20	-5 K/min
10	20	15 min
11	150	10 K/min



Figura A.11 - Espectrofotômetro de bancada para avaliação da cor.



Figura A.13 - Câmara de envelhecimento acelerado com lâmpadas de xénon.

Fonte: <https://www.cvzl.cz/portals/0/Images/V-Klimatick%E9/zarizeni/Q-SUN-detail.JPG> -
acedida em outubro de 2019



Figura A.14 - Câmara de envelhecimento acelerado com lâmpadas UV.

Fonte: <https://ktauniversity.com/wp-content/uploads/2017/11/2.jpg> -
acedida em outubro de 2019



Figura A.15 - Câmara de envelhecimento acelerado com lâmpada de xénon do laboratório do LEPABE, no UPTec.

A.5 Dados auxiliares ao cálculo da T_s

Tabela A.2 - Valores médios mensais de K_T [36].

	K_T	
	FL	PT
Janeiro	0,53	0,45
Fevereiro	0,57	0,35
Março	0,56	0,55
Abril	0,59	0,57
Maio	0,55	0,60
Junho	0,51	0,62
Julho	0,54	0,67
Agosto	0,54	0,68
Setembro	0,52	0,62
Outubro	0,54	0,57
Novembro	0,52	0,52
Dezembro	0,54	0,53

B. Apêndice

B.2 Cool Pigments

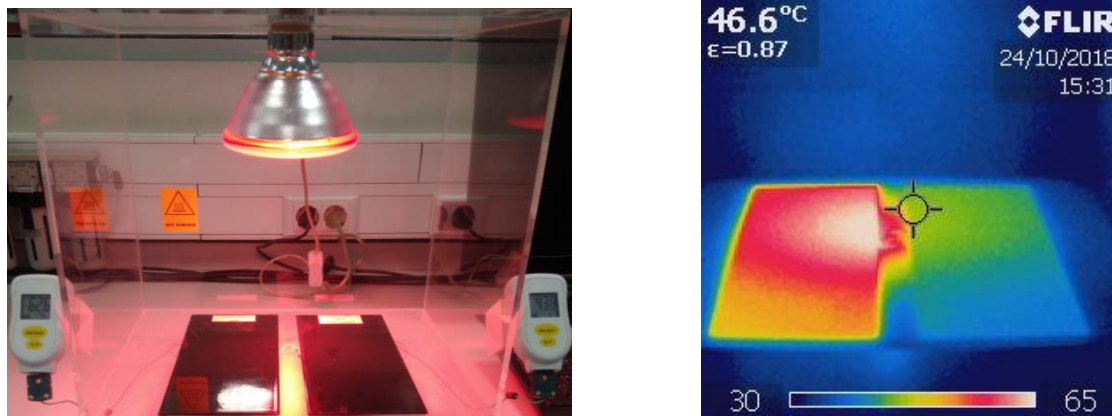


Figura B.1 - Comparação entre o uso de Cool Pigments (provete da direita) e de pigmentos tradicionais (provete da esquerda).

B.1 Defeitos e Efeitos

Dada a exigência do mercado, além dos produtos com um acabamento liso é também possível a criação de uma grande variedade de efeitos. Metalizados e granulados são dois desses exemplos.



Figura B.2 - Efeito metalizado (à esquerda) e granulado (à direita).

Problemas como a formação de crateras, contaminação de pigmentos e o efeito casca de laranja são os mais frequentes podendo estes ocorrer devido à escolha das matérias-primas menos apropriadas, quer ao nível do processo produtivo e ainda por problemas com o substrato

ou na aplicação [38]. Alguns exemplos serão demonstrados de seguida, bem como alguns tipos de degradação.

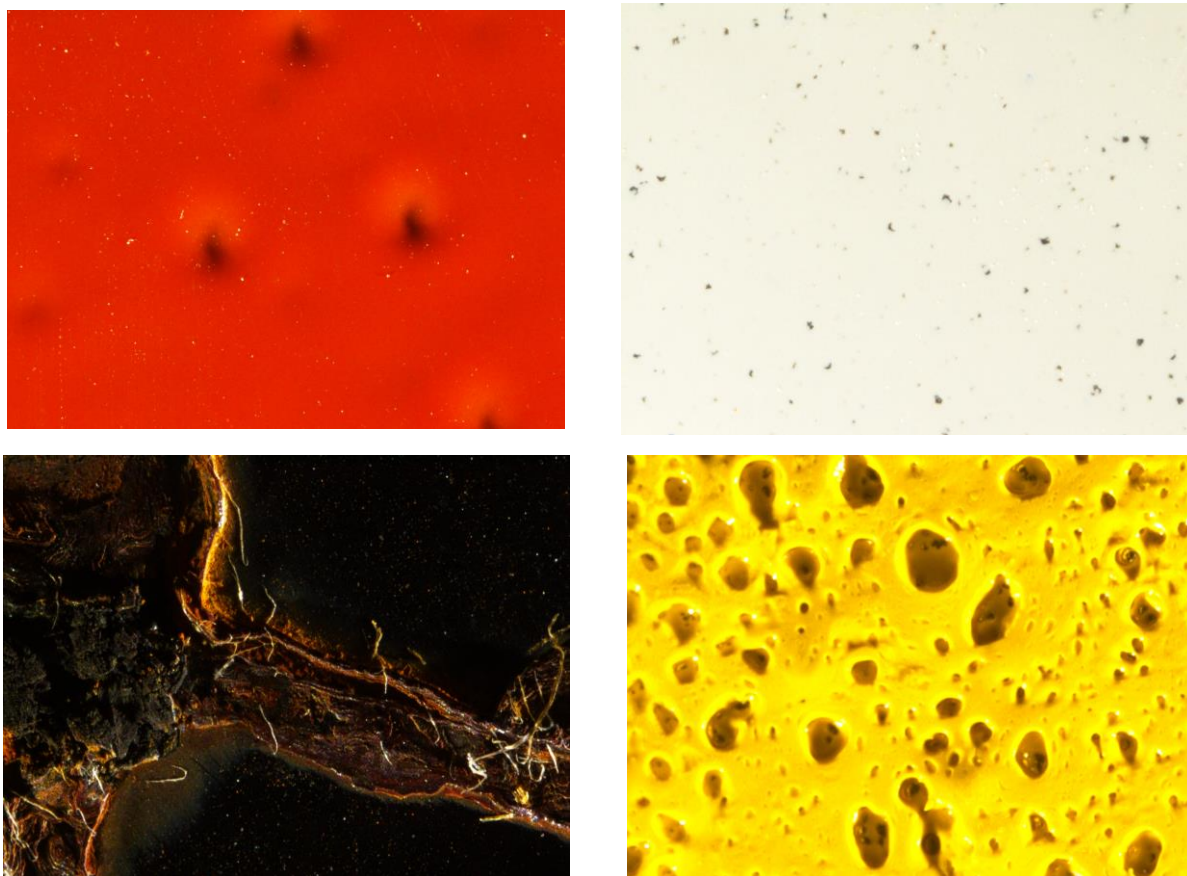


Figura B.3 - No lado esquerdo superior é demonstrado o exemplo de crateras; ao seu lado é demonstrada uma contaminação; no lado esquerdo inferior o efeito da corrosão é visível; ao seu lado a ação do óleo hidráulico é observável.

Fotografias obtidas com recurso ao microscópio Nikon SMZ18, do laboratório de I&D da CIN Industrial Coatings.

B.2 Breve descrição dos testes para homologação

- Aparência

Avaliada na superfície de interesse, deve ser observada a um ângulo de 60° em relação à superfície. A 3 metros de distância não deve ser observada rugosidade excessiva, nem crateras, bolhas, furos, arranhões ou outras falhas inaceitáveis.

- Espessura - ISO 2360

Criação de um campo eletromagnético de alta frequência, em que a fase e a amplitude das correntes, provocadas no condutor, são função da espessura. Devem ser realizadas no mínimo cinco medições em diferentes áreas da superfície de interesse. Nenhuma das obtidas deve ser inferior a 80% do valor mínimo especificado.

- Aderência - ISO 2409

A aderência pode ser testada a seco com recurso a uma fita adesiva padronizada, sobre cortes feitos no revestimento, sendo que a profundidade dos mesmos varia com a espessura do produto aplicado. Devem ser feitos seis cortes com espaçamento de 1 mm, seguidos de mais seis cortes paralelos a estes. Nada deve separar-se ao puxar a fita.

A aderência humedecida é testada mergulhando a amostra em água desmineralizada a ferver. Após arrefecimento à temperatura ambiente, durante uma hora, são feitos os cortes, como referidos na aderência a seco, e aplicada a fita adesiva. Não deve haver formação de bolhas.

- Resistência à indentação - ISO 2815

O entalhador de Buchholz consiste numa ferramenta afiada que exerce uma pressão constante sobre o provete, durante 30 segundos. A indentação criada é analisada por microscópio. Efetuado na superfície de interesse.

- Resistência ao embutimento - ISO 1520

Denominado de teste de Erichsen, consiste na deformação do provete por pressão de uma peça esférica (punção) até ocorrer a primeira fissuração. O resultado é a distância, em mm, percorrida pelo punção desde a posição zero. Pode também definir-se previamente essa distância e avaliar a fissuração nesse ponto.

- Flexibilidade - ISO 1519

Consiste na dobragem da peça sobre um mandril cilíndrico de diâmetro especificado. Averiguar a existência de fissuração do revestimento. Pode também optar-se pela utilização de diâmetros sucessivos, até atingir-se a fissuração. Os resultados obtidos permitem o cálculo do alongamento do revestimento no momento da fratura, caso necessário.

- Resistência ao impacto - ISO 6272-2 / ASTM D 2794

Deve ser efetuado no lado oposto à superfície de interesse e consiste em largar uma massa cilíndrica, de 1 ou 2 kg, através de um tubo vertical. Essa massa irá colidir com a peça que se encontra sobre o entalhador hemisférico. O revestimento sofrerá uma rápida deformação. O resultado deve ser observado na superfície de interesse avaliando a existência de fissuras.

- Resistência à Riscagem - ISO 1518-1

Este teste pode ser executado de duas diferentes maneiras: usando um estilete de riscagem com uma determinada força específica, ou aumentando gradualmente a mesma. Deve abranger forças entre 1 e 20N, com incrementos de 0,5N. No mínimo, o risco deve possuir 40mm.

- Serragem, moagem e perfuração

O revestimento não deve rachar nem se separar com a utilização de ferramentas para estas funções.

- Resistência a Atmosfera húmida com SO₂ - ISO 3231

Consiste em manter a peça à pressão atmosférica com a presença de uma quantidade de SO₂ definida pelas partes. Um corte de 1 mm de largura deve ser feito. Não devem surgir empolamentos e a infiltração deve estar dentro dos limites definidos para cada caso.

- Resistência a Nevoeiro Salino Acético - ISO 9227

Estes ensaios permitem a avaliação da proteção anticorrosiva dos revestimentos, embora não seja possível extrapolar essa informação para outro tipo de meios. Numa câmara fechada, o provete, com um corte de 1 mm de largura, é sujeito a uma atomização contínua e indireta de uma solução de NaCl a 5% com adição de ácido acético glacial, atingindo o pH entre 3,1 e 3,3. A duração do teste está dependente do grau de corrosão a testar, mas pode durar cerca de 1000 horas. Não se devem formar bolhas e o nível de infiltração deve estar dentro dos limites definidos.

- Teste de Machu

Este teste de corrosão acelerada consiste na imersão de um provete, com um corte de 1 mm de largura, numa solução de pH entre 3 e 3,3, a 37 °C, com a seguinte constituição por litro de solução: 50 g de NaCl, 10 g de CH₃COOH, 5 mL de H₂O₂ a 30%. 24 horas após o seu início, devem ser adicionados 5 mL/L de H₂O₂ a 30% e o pH reajustado com CH₃COOH. O teste tem a duração total de 48 horas. A infiltração não deve exceder os 0,5 mm.[39]

- Teste de Polimerização

Para tintas em pó, saturar um pouco de algodão com xileno e esfregar o revestimento durante 30 segundos. 30 minutos depois deve averiguar-se o estado do revestimento, nomeadamente a dureza.

- Resistência a substâncias alcalinas - EN 12206-1

Aplicação de argamassa em 4 posições do revestimento com 15 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. Colocar o provete, durante 24 h, a 38 °C e 95% de humidade, seguindo-se a remoção manual da argamassa. Não deve haver mudança de cor e os estragos provocados por partículas de areia devem ser desprezados.

- Teste da Panela de Pressão - EN 12206-1

Água desmineralizada é adicionada a uma panela de pressão onde se encontra o provete. Aquecer até à libertação de vapor. Regular a pressão interna para 1 bar e aquecer durante mais duas horas. Deixar arrefecer à temperatura ambiente e aplicar fita adesiva. Alguma alteração

de cor é aceitável, mas não devem surgir desagregações de revestimento.

- Resistência à humidade - ISO 6270-2

O provete deve conter um corte de 1 mm de largura e ser exposto a uma atmosfera de humidade constante, numa câmara climática a 40 °C. Podem também ser utilizados ciclos de temperatura e humidade variável. A duração da exposição varia com o tipo de produto a testar, sendo que, no mínimo, são necessárias 1000 horas. A aparição de bolhas e o grau de infiltração deve respeitar os limites devidos.

- Corrosão filiforme - ISO 4623-2

Este tipo de corrosão ocorre sob a película de tinta em forma de filamentos. Após o corte no revestimento, uma solução ácida deve ser colocada no local durante 1 minuto. Após a sua remoção e 1 hora de repouso, o provete passa para uma cabine de teste a 40 °C e 82% de humidade relativa, durante 1000 horas. Os filamentos de corrosão criados devem ser analisados e avaliados consoante o normalizado.

B.3 Dados auxiliares ao cálculo da T_s

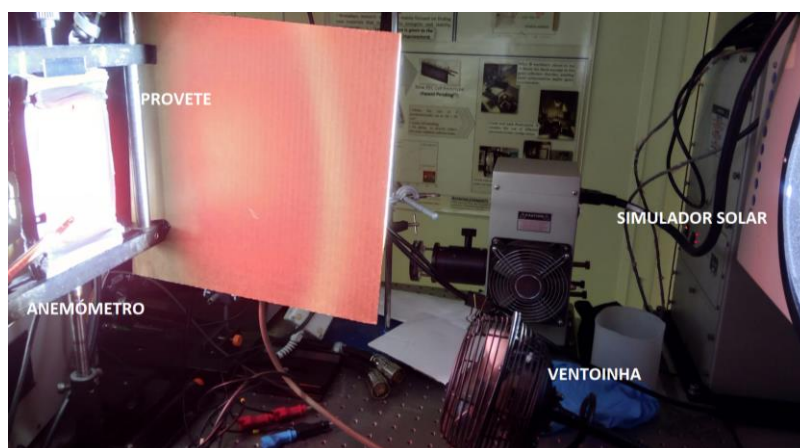


Figura B.4 - Instalação usada para a comprovação do modelo de cálculo da temperatura de superfície.

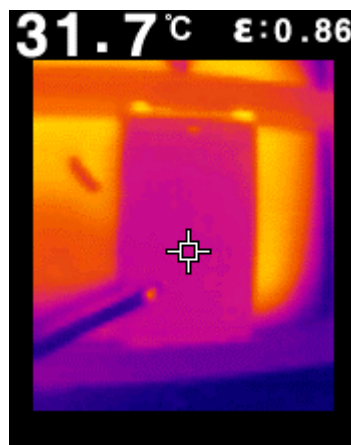


Figura B.5 - Exemplo de medição da temperatura com a câmara termográfica FLIR TG165, para validação do modelo (produto Branco).

Tabela B.1 - TSR e emissividade determinadas (alguns dos valores de TSR e emissividade foram previamente obtidos pela CIN Industrial Coatings).

Cor RAL	TSR (%)	ϵ	Cor RAL	TSR (%)	ϵ	Cor RAL	TSR (%)	ϵ	Cor RAL	TSR (%)	ϵ
1013	68,4	0,85	5004	5,9	0,88	7011	12,0	0,87	7047	56,6	0,86
1015	67,6	0,87	5005	26,2	0,87	7012	12,8	0,87	8014	9,4	0,86
1021	58,3	0,85	5010	28,4	0,86	7012	13,5	0,88	8017	7,9	0,87
1023	55,7	0,87	5011	6,1	0,87	7015	9,5	0,87	8019	8,2	0,88
2001	45,8	0,87	5012	42,9	0,87	7016	8,8	0,87	8019	7,6	0,88
2002	44,5	0,86	5013	17,3	0,85	7021	6,8	0,87	8019	8,3	0,87
2004	45,7	0,86	5015	43,0	0,86	7022	8,2	0,87	8019	8,3	0,87
3000	31,8	0,86	6003	29,2	0,87	7024	12,4	0,87	8019	24,4	0,87
3003	35,0	0,86	6005	14,0	0,83	7030	25,3	0,87	9001	76,9	0,85
3004	28,6	0,86	6009	10,7	0,85	7032	43,4	0,86	9002	64,9	0,85
3005	28,4	0,83	6018	34,8	0,86	7035	57,5	0,86	9003	80,7	0,88
3007	9,5	0,84	6021	34,8	0,87	7037	23,1	0,87	9004	6,0	0,88
3020	42,1	0,84	6029	24,4	0,85	7038	41,9	0,86	9005	4,8	0,86
3020	47,2	0,87	7000	24,6	0,86	7040	36,9	0,86	9005	5,0	0,87
4007	27,6	0,86	7001	34,5	0,86	7042	31,0	0,86	9010	81,1	0,86

5002	30,4	0,86	7004	33,4	0,87	7043	11,2	0,87	9016	82,8	0,86
5003	26,1	0,86	7005	18,7	0,87	7046	27,0	0,87	9018	57,5	0,86

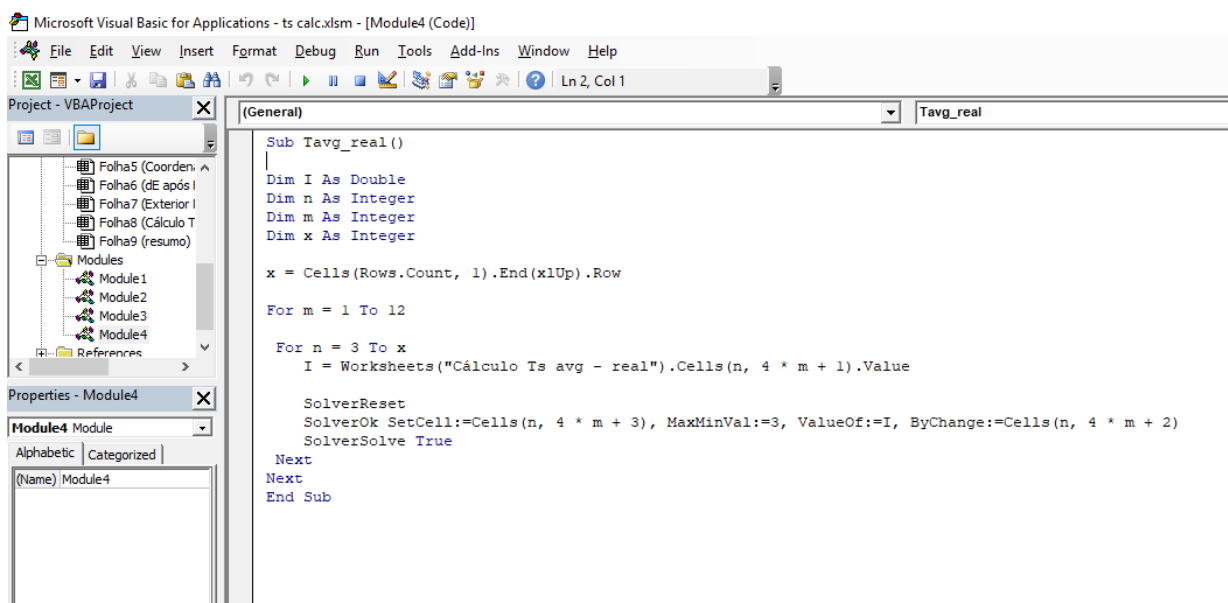


Figura B.6 - Subrotina em VBA para a aplicação mais automática da ferramenta Solver no cálculo da T_s .

Tabela B.2 - Valores máximos anuais de temperatura obtidos para todos os produtos em estudo, para a Florida e para Portugal, em 2017.

Cor RAL	FL			PT		
	T_s média / °C	T_s max / °C	ΔT_s	T_s média / °C	T_s max / °C	ΔT_s
1013	31,8	50,5	27,6	24,3	43,1	18,2
1015	31,9	50,5	27,8	24,4	43,1	18,3
1021	33,9	57,8	31,1	27,1	51,1	20,5
1023	34,3	58,8	31,9	27,6	52,2	21,1
2001	36,4	65,4	35,2	30,3	59,5	23,6
2002	36,7	66,5	35,7	30,7	60,7	24,0
2004	36,4	65,6	35,3	30,3	59,7	23,7
3000	39,2	74,1	39,9	34,0	68,9	27,3
3003	38,6	72,5	38,9	33,2	67,2	26,5
3004	39,9	75,9	40,9	34,8	70,9	28,1
3005	40,2	77,7	41,4	35,2	72,9	28,4
3007	46,4	87,9	47,4	40,0	83,7	33,2
3020	37,3	68,9	36,7	31,4	63,2	24,7
4007	40,1	76,7	41,3	35,1	71,7	28,4

5002	39,5	74,9	40,4	34,3	69,8	27,7
5003	40,5	77,6	41,8	35,5	72,7	28,8
5004	46,8	87,5	47,9	40,5	83,3	33,8
5005	40,3	76,9	41,6	35,3	71,9	28,7
5010	39,9	76,0	41,0	34,8	71,0	28,2
5011	46,8	87,8	48,0	40,5	83,6	33,8
5012	37,0	67,2	36,2	31,0	61,4	24,4
5013	43,6	83,0	44,8	37,9	78,6	31,1
5015	37,0	67,4	36,2	31,1	61,7	24,4
6003	39,7	75,4	40,7	34,6	70,4	27,9
6005	45,1	86,0	46,1	38,9	81,7	32,1
6009	45,8	86,6	46,9	39,6	82,4	32,8
6018	38,7	72,5	39,0	33,2	67,2	26,5
6021	38,6	72,0	38,9	33,1	66,7	26,5
6029	41,2	79,0	42,5	36,0	74,3	29,3
7000	41,0	78,4	42,3	35,9	73,6	29,2
7001	38,7	72,4	39,0	33,2	67,1	26,6
7004	38,9	73,0	39,3	33,5	67,7	26,9
7005	42,8	81,4	44,1	37,3	76,8	30,6
7011	44,9	84,6	46,1	39,0	80,3	32,3
7012	44,3	83,7	45,6	38,6	79,2	31,9
7015	45,8	86,1	46,9	39,7	81,9	32,9
7016	46,0	86,5	47,2	39,8	82,3	33,1
7021	46,7	87,5	47,8	40,4	83,4	33,6
7022	46,2	86,8	47,3	40,0	82,6	33,3
7024	44,9	84,6	46,1	38,9	80,3	32,2
7030	40,6	77,5	41,9	35,6	72,6	28,9
7032	36,9	67,2	36,1	31,0	61,4	24,3
7035	34,0	58,0	31,3	27,2	51,3	20,6
7037	41,2	78,6	42,6	36,1	73,8	29,5
7038	37,2	68,1	36,6	31,3	62,4	24,7
7040	38,2	71,0	38,2	32,6	65,6	26,0
7042	39,4	74,5	40,2	34,2	69,4	27,5
7043	45,3	85,4	46,5	39,3	81,1	32,5
7046	40,2	76,7	41,4	35,2	71,8	28,5

7047	34,2	58,6	31,6	27,4	52,0	20,9
8014	46,0	86,7	47,1	39,8	82,5	33,0
8017	46,4	87,2	47,5	40,1	83,0	33,4
8019	46,1	86,4	47,2	39,9	82,2	33,2
8019	46,3	86,8	47,4	40,1	82,6	33,4
8019	46,2	86,8	47,3	40,0	82,6	33,2
8019	46,2	86,8	47,3	40,0	82,6	33,2
8019	40,8	77,9	42,2	35,8	73,0	29,1
9001	30,1	44,1	24,6	22,1	36,0	16,5
9002	32,5	53,1	28,9	25,3	46,0	19,0
9003	29,2	40,5	23,2	20,9	32,1	15,7
9004	46,7	87,4	47,9	40,5	83,3	33,7
9005	47,5	89,2	48,6	41,0	85,1	34,2
9005	47,2	88,3	48,3	40,8	84,2	34,1
9010	29,2	40,6	23,1	20,9	32,2	15,6
9016	28,8	39,1	22,5	20,4	30,5	15,3
9018	34,0	58,0	31,4	27,2	51,4	20,6

B.4 Valores de T_g obtidos por DSC

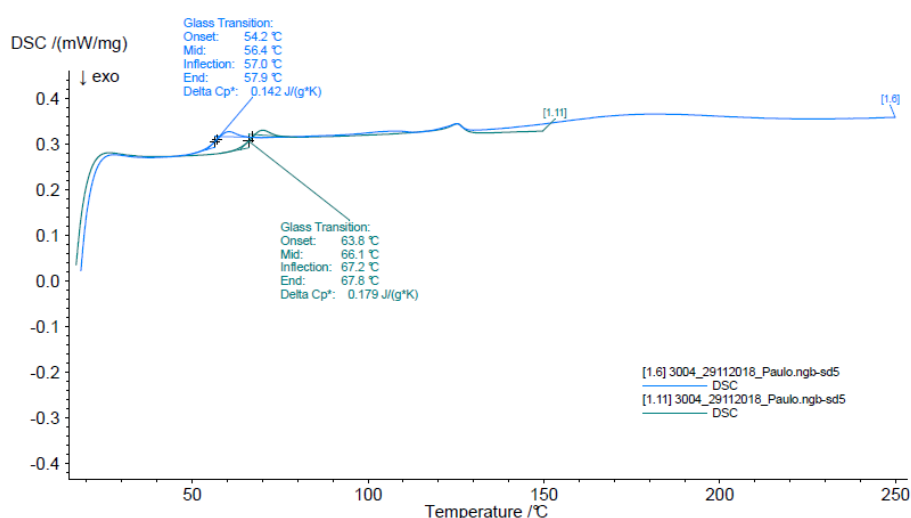


Figura B.7 - Exemplo de diagrama para a determinação da T_g .

Tabela B.3 - Valores de temperatura de transição vítrea obtidos para alguns dos produtos em estudo.

Cor RAL	$T_g / ^\circ\text{C}$
Vermelho Violeta	66,1
Vermelho Escuro	66,1
Azul Escuro	66,1
Azul	65,4
Cinzeno Escuro	65,4
Castanho	64,2
Castanho	64,6
Castanho	64,2
Castanho	63,8
Creme	64,3
Preto	63,1
Branco	65,1

B.5 Testes estatísticos

```
> with(Dataset, (t.test(modelo, camara, alternative='two.sided',
+   conf.level=.95, paired=TRUE)))

Paired t-test

data: modelo and camara
t = -0.18154, df = 5, p-value = 0.8631
alternative hypothesis: true difference in means is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 -4.782272  4.151357
sample estimates:
mean of the differences
 -0.3154575
```

Figura B.8 - Teste de amostras emparelhadas para validação do modelo.

```
> with(Dataset, (t.test(Ret..Br....24.meses.PT, Ret..Br.....12.meses.FL.,
+   alternative='two.sided', conf.level=.95, paired=TRUE)))

Paired t-test

data: Ret..Br....24.meses.PT and Ret..Br.....12.meses.FL..
t = 2.1278, df = 5, p-value = 0.08665
alternative hypothesis: true difference in means is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 -1.229898 13.049858
sample estimates:
mean of the differences
 5.90998
```

Figura B.9 - Teste de amostras emparelhadas entre 24 meses em Portugal e 12 meses na Florida.

```
> with(Dataset, (t.test(Ret..Br.....26.meses.PT, Ret..Br.....12.meses.F
+ alternative='two.sided', conf.level=.95, paired=TRUE)))

Paired t-test

data: Ret..Br.....26.meses.PT and Ret..Br.....12.meses.FL..
t = -3.0695, df = 5, p-value = 0.0278
alternative hypothesis: true difference in means is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 -12.112731 -1.071399
sample estimates:
mean of the differences
 -6.592065
```

Figura B.10 - Teste de amostras emparelhadas entre 26 meses em Portugal e 12 meses na Florida.

```
> anova(RegModel.1)
Analysis of Variance Table

Response: Ret..Brilho....
          Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
ln..TSR.   1 6221.1  6221.1   32.541 0.000003193 ***
Residuals 30 5735.4   191.2
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Figura B.11 - Tabela ANOVA obtida para o ajuste da equação (13).

```
Call:
lm(formula = Ret..Brilho.... ~ ln..TSR., data = Dataset)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-26.530  -4.540   2.983   7.740  32.303

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value    Pr(>|t|)
(Intercept)    6.571     10.333    0.636      0.53
ln..TSR.       17.426      3.055    5.704 0.00000319 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 13.83 on 30 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5203, Adjusted R-squared:  0.5043
F-statistic: 32.54 on 1 and 30 DF, p-value: 0.000003193
```

Figura B.12 - Dados obtidos do modelo de regressão linear entre o logaritmo neperiano da TSR e a retenção de brilho após ensaios de exposição natural.

```

> Confint(RegModel.1, level=0.95)
              Estimate      2.5 %      97.5 %
(Intercept)  6.571056 -14.53126  27.67337
ln..TSR.     17.425772  11.18710  23.66444

```

Figura B.13 - Intervalos de confiança para os parâmetros estimados de declive e ordenada na origem.

B.6 Dados auxiliares aos testes de envelhecimento acelerado

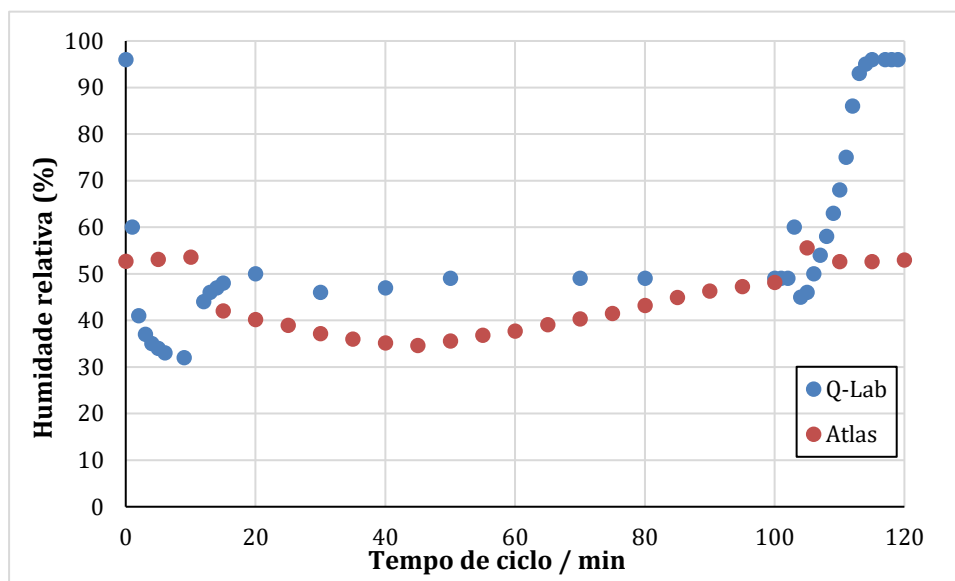


Figura B.14 - Ciclos de humidade relativa dos testes realizados em câmara de envelhecimento com lâmpadas de xénon.