



FENÓMENOS INTERFACIAIS DE ACABAMENTOS EM MATERIAIS TERMOPLÁSTICOS OLEFÍNICOS

SÓNIA RAFAELA SILVA RIBEIRO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Fenómenos Interfaciais de Acabamentos em Materiais Termoplásticos Olefínicos

Dissertação de Mestrado

de

Sónia Rafaela Silva Ribeiro

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

TMG Automotive



Orientador na FEUP: **Fernão Domingos de Montenegro Baptista Malheiro de Magalhães**

Coorientadora na FEUP: **Luísa Maria Hora de Carvalho**

Coordenador na TMG Automotive: **Ivete Sousa**



julho de 2021

Agradecimentos

Ao longo deste semestre de realização da dissertação foram várias as pessoas que contribuíram para que tudo corresse o melhor possível.

Agradecer, primeiramente, aos meus orientadores académicos, o Professor Fernão Magalhães e a Professora Luísa Carvalho, por toda a ajuda e disponibilidade que demonstraram sempre que necessário.

À minha orientadora da empresa, a Engenheira Ivete Sousa, quero agradecer por todos os conselhos e por todo o auxílio que sempre demonstrou nestes meses para que pudesse desenvolver mais claramente o meu trabalho.

Ao meu grupo fantástico de amigos, os @RECIBOS_VERDES_PORTO, quero agradecer por terem estado sempre lá, nos bons e nos maus momentos! Por me terem aturado constantemente e, ainda mais, por terem aturado as minhas crises de humor frequentes. Vocês foram sem dúvida o grande apoio, não só nestes meses, mas ao longo de toda esta era académica.

Aos meus amigos de Fafe, a Helena, o Fábio, a Bruna e a Ana Raquel, por nunca deixarem morrer esta amizade, mesmo quando fui morar para o Porto. Vocês sabem o quanto são importantes!

Aos meus pais e irmã, por terem estado sempre presentes, por todo o incentivo e pelas palavras de coragem em todos os momentos. Graças a vocês estou aqui a terminar mais uma etapa da minha vida. Obrigada do fundo do coração.

Por último, mas não menos importantes, à minha cadelinha Kika e ao meu cãozinho Julinho, um obrigado gigante por fazerem a minha vida muito mais feliz.

Agradecimentos institucionais

O Prof. Fernão Magalhães, orientador desta dissertação, e a Prof. Luísa de Carvalho, coorientadora desta dissertação, são membros integrados do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

A produção de acabamentos de base solvente mudou drasticamente desde o final dos anos 60, devido a dois fatores principais: as considerações ambientais e a recessão econômica. Hoje em dia, os acabamentos de base aquosa estão em crescimento e a substituir os solventes orgânicos. No entanto, estes acabamentos, por serem à base de água, apresentam uma dificuldade muito grande na adesão a polímeros apolares, como é o caso dos polímeros elastômeros termoplásticos olefínicos, os TPO's.

Soluções para aumentar a adesão dos acabamentos de base aquosa aos TPO's passa por dar tratamentos superficiais ao polímero, como tratamento por descarga corona ou, então, incluir aditivos no acabamento, como tensioativos.

Ao longo deste trabalho foi feito o estudo de duas matérias-primas de base aquosa, assim como de vários tensioativos e agentes espessantes, de forma a verificar a sua influência na adesão e na molhabilidade do substrato, assim como as diferenças existentes ao nível do aspeto, do brilho e da resistência química ao solvente etanol das amostras onde foi aplicado este acabamento.

Neste trabalho foi possível encontrar uma amostra que apresentou, de uma forma geral, resultados mais favoráveis perante todas as amostras estudadas. Contudo, a formulação que está na base desta amostra ainda não é uma solução viável para o problema proposto, pois não preenche, na totalidade, todos os ensaios realizados, nomeadamente no ensaio do manchado de etanol.

No que toca aos diversos tensioativos utilizados, houve um tensioativo que na mesma quantidade que os restantes, permitiu obter uma maior redução da tensão superficial, em relação à referência. Dos diferentes agentes espessantes experimentados, também um se destacou, pois permitiu minimizar a ocorrência de escorridos no acabamento quando aplicado no substrato.

Palavras Chave (Tema): Polímeros Elastômeros Termoplásticos Olefínicos, Lacas, Tensão Superficial, Tensioativos, Molhabilidade.

Abstract

The production of solvent-based finishes has changed radically since the late 1960s, due to two main factors: environmental considerations and the economic recession. Nowadays, water-based finishes are growing and replacing organic solvents. However, these finishes, being water-based, present difficulties in the adhesion to non-polar polymers, as is the case of olefin thermoplastic elastomer polymers, the TPO's.

The solutions to increase the adhesion of water-based finishes to TPO's include applying surface treatments to the polymer, such as corona discharge treatment, and using appropriate additives in the formulation, such as surfactants.

During this work, two aqueous-based raw materials were studied, as well as several surfactants and rheology modifiers, in order to evaluate their influence on the adhesion and wettability on the substrate, as well as the differences in appearance, brightness and chemical resistance to ethanol of the samples.

In this work, it was possible to obtain a finished product that presented, in general, more favorable results related to all studied samples. However, the formulation that is at the base of this sample is not yet a viable solution to the proposed problem, as it did not completely fulfill all the tests performed, namely in the ethanol resistance test.

Concerning the different surfactants used, there was one that, in the same amount as the others, allowed to obtain a greater reduction in surface tension, in relation to the reference. From the different rheology modifiers tried, there was one which stood out as it allowed minimizing the runny appearance of the finish when applied to the substrate.

Key words: Thermoplastic Olefin Elastomer; Lacquer; Surface Tension; Surfactants; Wetting.

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.

Sónia Rafaela Silva Ribeiro

05/07/2021

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Contributos da autora para o Trabalho	2
1.2	Organização da Dissertação	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Polímeros	3
2.1.1	Termoplásticos Elastómeros - TPE	4
2.1.2	Elastómero Termoplástico Olefínico - TPO.....	5
2.2	Acabamentos.....	5
2.2.1	Lacas	5
2.2.2	Processo de Lacagem.....	7
2.3	Propriedades Superficiais	8
2.3.1	Tensão Superficial de um Líquido	9
2.3.2	Ângulo de Contacto e Molhabilidade.....	9
2.3.3	Energia Livre de Superfície.....	12
2.4	Tratamentos de Superfície	13
2.4.1	Tratamento por descarga corona	14
2.5	Tensioativos.....	14
2.6	Agentes Espessantes.....	15
2.7	Aditivos Tixotrópicos.....	16
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Análise das Formulações.....	19
3.1.1	Tensão Superficial	19
3.2	Lacagem	20
3.2.1	Aplicação.....	20
3.2.2	Secagem.....	23
3.3	Caracterização da Lacagem	23
3.3.1	Análise à Lupa.....	23

3.3.2	Moldabilidade	24
3.3.3	Brilho	24
3.3.4	Resistência Química ao Etanol	25
3.3.5	Teste de Adesão	26
3.4	Energia Livre de Superfície	27
4	Resultados e Discussão.....	28
4.1	Parte 1	28
4.1.1	Tensão superficial das lacas.....	28
4.1.2	Avaliação Visual Direta	29
4.1.3	Microscopia Ótica	30
4.1.4	Moldação	31
4.1.5	Brilho	31
4.1.6	Brilho após moldação	32
4.1.7	Resistência química ao etanol	33
4.1.8	Resistência química ao etanol após moldação.....	34
4.1.9	Adesão da Laca.....	34
4.1.10	Energia Livre de Superfície do TPO	35
4.1.11	Molhabilidade	35
4.2	Parte 2	36
4.2.1	Tensão superficial das lacas.....	36
4.2.2	Avaliação Visual Direta	38
4.2.3	Microscopia Ótica	38
4.2.4	Moldação	39
4.2.5	Brilho	39
4.2.6	Brilho após moldação	40
4.2.7	Resistência química ao etanol	41
4.2.8	Resistência química ao etanol após moldagem.....	41
4.2.9	Adesão da Laca.....	42
4.2.10	Molhabilidade	42
4.3	Parte 3	43

4.3.1	Avaliação Visual Direta	43
4.3.2	Microscopia Ótica	44
4.3.3	Brilho	44
4.3.4	Brilho após moldação	44
4.3.5	Resistência química ao etanol	45
4.3.6	Resistência química ao etanol após moldagem	46
5	Conclusões	47
6	Avaliação do trabalho realizado.....	48
6.1	Objetivos Realizados	48
6.2	Apreciação Final	48
7	Referências	49
Anexo A - Máquina de lacagem presente na empresa TMG Automotive.....		51
Anexo B - Descrição detalhada do processo de lacagem		52
Anexo C - Avaliação visual direta das amostras lacadas, da Parte 1		55
Anexo D - Análise à lupa das amostras lacadas, da Parte 1		59
Anexo E - Análise das amostras lacadas ao manchado de etanol, da Parte 1		62
Anexo F - Análise das amostras moldadas ao manchado de etanol, da Parte 1.....		66
Anexo G - Avaliação visual direta das amostras lacadas, da Parte 2.....		73
Anexo H - Análise à lupa das amostras lacadas, da Parte 2.....		76
Anexo I - Análise das amostras lacadas ao manchado de etanol, da Parte 2		78
Anexo J - Análise das amostras moldadas ao manchado de etanol, da Parte 2.....		81
Anexo K - Avaliação visual direta das amostras lacadas, da Parte 3		86
Anexo L - Análise à lupa das amostras lacadas, da Parte 3		88
Anexo M - Análise das amostras lacadas ao manchado de etanol, da Parte 3		90
Anexo N - Análise das amostras moldadas ao manchado de etanol, da Parte 3		92

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Esquema de aplicação das lacas no substrato.</i>	<i>7</i>
<i>Figura 2: Lacagem do substrato.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 3: Processo de Lacagem.</i>	<i>8</i>
<i>Figura 4: Forças existentes entre moléculas na superfície e no interior do líquido.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5: Ilustração do ângulo de contacto formado por um determinado sistema vapor-líquido-sólido.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 6: Organização dos tensioativos na interface ar / líquido e na forma de micelas no líquido. [11]</i>	<i>15</i>
<i>Figura 7: Representação esquemática de uma molécula de tensioativo. [11]</i>	<i>15</i>
<i>Figura 8: Representação do mecanismo de adsorção de espessantes associativos.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 9: Substrato utilizado - TPO.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 10: Equipamento de aplicação do tratamento de descarga corona.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 11: Tensiómetro.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 12: a) Equipamento de lacagem a nível laboratorial; b) Geometria Mesh; c) Geometria GTT; d) Geometria Linhas.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 13: Estufa à escala laboratorial.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 14: Lupa Olympus SZ61 equipada com Câmara SC50.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 15: Equipamento de moldagem do laboratório, da empresa TMG Automotive.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 16: Estrutura das amostras moldadas. Zona 1: Maior estiramento - “copo”; Zona 2: Costura; Zona 3: Menor estiramento - flat.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 17: Equipamento de medição de brilho universal.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 18: Equipamento de realização do teste do manchado de etanol.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 19: Equipamento de medição de ângulos de contacto.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 20: Ilustração da lacagem das formulações no TPO, recorrendo à lupa.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 21: Amostra V1 - D1 com classificação B no teste de adesão.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 22: Amostra V5 com classificação A no teste de adesão.</i>	<i>35</i>
 <i>Figura A- 1: Ilustração da máquina de lacagem presente na TMG Automotive.</i>	 <i>51</i>

<i>Figura C- 1: Amostra REF - D1 moldada.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura C- 2: Amostra REF lacada.</i>	<i>55</i>
<i>Figura C- 3: Amostra V1 - D1 lacada.</i>	<i>55</i>
<i>Figura C- 4: Amostra V1 lacada.</i>	<i>55</i>
<i>Figura C- 5: Amostra V2 - D1 lacada.</i>	<i>56</i>
<i>Figura C- 6: Amostra V2 lacada.</i>	<i>56</i>
<i>Figura C- 7: Amostra V3 - D1 lacada.</i>	<i>56</i>
<i>Figura C- 8: Amostra V3 lacada.</i>	<i>56</i>
<i>Figura C- 9: Amostra V4 - D1 lacada.</i>	<i>57</i>
<i>Figura C- 10: Amostra V4 lacada.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura C- 11: Amostra V5 - D1 lacada.</i>	<i>57</i>
<i>Figura C- 12: Amostra V5 lacada.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura C- 13: Amostra V6 - D1 lacada.</i>	<i>58</i>
<i>Figura C- 14: Amostra V6 lacada.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura D- 1: Amostra REF - D1 com uma ampliação de 2x.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura D- 2: Amostra REF - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>59</i>
<i>Figura D- 3: Amostra REF com uma ampliação de 2x.</i>	<i>59</i>
<i>Figura D- 4: Amostra REF com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>59</i>
<i>Figura D- 5: Amostra V1 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>59</i>
<i>Figura D- 6: Amostra V1 - D1 com uma ampliação de 4,5x.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura D- 7: Amostra V1 com uma ampliação de 2x.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura D- 8: Amostra V1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>59</i>
<i>Figura D- 9: Amostra V2 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>60</i>
<i>Figura D- 10: Amostra V2 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>60</i>
<i>Figura D- 11: Amostra V2 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>60</i>
<i>Figura D- 12: Amostra V2 com uma ampliação de 4,5x.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura D- 13: Amostra V3 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>60</i>
<i>Figura D- 14: Amostra V3 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>60</i>
<i>Figura D- 15: Amostra V3 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>60</i>

<i>Figura D- 16: Amostra V3 com uma ampliação de 4,5x.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura D- 17: Amostra V4 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>60</i>
<i>Figura D- 18: Amostra V4 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>60</i>
<i>Figura D- 19: Amostra V4 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>60</i>
<i>Figura D- 20: Amostra V4 com uma ampliação de 4,5x.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura D- 21: Amostra V5 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>61</i>
<i>Figura D- 22: Amostra V5 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>61</i>
<i>Figura D- 23: Amostra V5 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>61</i>
<i>Figura D- 24: Amostra V5 com uma ampliação de 4,5x.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura D- 25: Amostra V6 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>61</i>
<i>Figura D- 26: Amostra V6 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>61</i>
<i>Figura D- 27: Amostra V6 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>61</i>
<i>Figura D- 28: Amostra V6 com uma ampliação de 4,5x.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura E- 1: Amostra REF - D1 manchada com etanol.</i>	<i>62</i>
<i>Figura E- 2: Amostra REF manchada com etanol.</i>	<i>62</i>
<i>Figura E- 3: Amostra V1 - D1 manchada com etanol.</i>	<i>62</i>
<i>Figura E- 4: Amostra V1 manchada com etanol.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura E- 5: Amostra V2 - D1 manchada com etanol.</i>	<i>63</i>
<i>Figura E- 6: Amostra V2 manchada com etanol.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura E- 7: Amostra V3 - D1 manchada com etanol.</i>	<i>63</i>
<i>Figura E- 8: Amostra V3 manchada com etanol.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura E- 9: Amostra V4 - D1 manchada com etanol.</i>	<i>64</i>
<i>Figura E- 10: Amostra V4 manchada com etanol.</i>	<i>64</i>
<i>Figura E- 11: Amostra V5 - D1 manchada com etanol.</i>	<i>64</i>
<i>Figura E- 12: Amostra V5 manchada com etanol.</i>	<i>64</i>
<i>Figura E- 13: Amostra V6 - D1 manchada com etanol.</i>	<i>65</i>
<i>Figura E- 14: Amostra V6 manchada com etanol.</i>	<i>65</i>
<i>Figura F- 1: Amostra REF - D1 moldada manchada com etanol.</i>	<i>66</i>

<i>Figura F- 2: Amostra REF moldada manchada com etanol.</i>	66
<i>Figura F- 3: Amostra V1 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	67
<i>Figura F- 4: Amostra V1 moldada manchada com etanol.</i>	67
<i>Figura F- 5: Amostra V2 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	68
<i>Figura F- 6: Amostra V2 moldada manchada com etanol.</i>	68
<i>Figura F- 7: Amostra V3 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	69
<i>Figura F- 8: Amostra V3 moldada manchada com etanol.</i>	69
<i>Figura F- 9: Amostra V4 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	70
<i>Figura F- 10: Amostra V4 moldada manchada com etanol.</i>	70
<i>Figura F- 11: Amostra V5 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	71
<i>Figura F- 12: Amostra V5 moldada manchada com etanol.</i>	71
<i>Figura F- 13: Amostra V6 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	72
<i>Figura F- 14: Amostra V6 moldada manchada com etanol.</i>	72
<i>Figura G- 1: Amostra V7 - D1 lacada</i>	73
<i>Figura G- 2: Amostra V7 lacada.</i>	73
<i>Figura G- 3: Amostra V8 - D1 lacada.</i>	73
<i>Figura G- 4: Amostra V8 lacada.</i>	73
<i>Figura G- 5: Amostra V9 - D1 lacada.</i>	74
<i>Figura G- 6: Amostra V9 lacada.</i>	74
<i>Figura G- 7: Amostra V10 - D1 lacada.</i>	74
<i>Figura G- 8: Amostra V10 lacada.</i>	74
<i>Figura G- 9: Amostra V11 - D1 lacada.</i>	75
<i>Figura G- 10: Amostra V11 lacada.</i>	75
<i>Figura H- 1: Amostra V7 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	76
<i>Figura H- 2: Amostra V7 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	76
<i>Figura H- 3: Amostra V7 com uma ampliação de 2x.</i>	76
<i>Figura H- 4: Amostra V7 com uma ampliação de 4,5x.</i>	76
<i>Figura H- 5: Amostra V8 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	76

<i>Figura H- 6: Amostra V8 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>76</i>
<i>Figura H- 7: Amostra V8 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>76</i>
<i>Figura H- 8: Amostra V8 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>76</i>
<i>Figura H- 9: Amostra V9 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>77</i>
<i>Figura H- 10: Amostra V9 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>77</i>
<i>Figura H- 11: Amostra V9 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>77</i>
<i>Figura H- 12: Amostra V9 com uma ampliação de 4,5x.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura H- 13: Amostra V10 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>77</i>
<i>Figura H- 14: Amostra V10 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>77</i>
<i>Figura H- 15: Amostra V10 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>77</i>
<i>Figura H- 16: Amostra V10 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>77</i>
<i>Figura H- 17: Amostra V11 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>77</i>
<i>Figura H- 18: Amostra V11 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>77</i>
<i>Figura H- 19: Amostra V11 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>77</i>
<i>Figura H- 20: Amostra V11 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>77</i>
<i>Figura I- 1: Amostra V7 - D1 manchada com etanol.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura I- 2: Amostra V7 manchada com etanol.</i>	<i>78</i>
<i>Figura I- 3: Amostra V8 - D1 manchada com etanol.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura I- 4: Amostra V8 manchada com etanol.</i>	<i>78</i>
<i>Figura I- 5: Amostra V9 - D1 manchada com etanol.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura I- 6: Amostra V9 manchada com etanol.</i>	<i>79</i>
<i>Figura I- 7: Amostra V10 - D1 manchada com etanol.</i>	<i>79</i>
<i>Figura I- 8: Amostra V10 manchada com etanol.</i>	<i>79</i>
<i>Figura I- 9: Amostra V11 - D1 manchada com etanol.</i>	<i>80</i>
<i>Figura I- 10: Amostra V11 manchada com etanol.</i>	<i>80</i>
<i>Figura J- 1: Amostra V7 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	<i>81</i>
<i>Figura J- 2: Amostra V7 moldada manchada com etanol.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura J- 3: Amostra V8 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	<i>82</i>

<i>Figura J- 4: Amostra V8 moldada manchada com etanol.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura J- 5: Amostra V9 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	<i>83</i>
<i>Figura J- 6: Amostra V9 moldada manchada com etanol.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura J- 7: Amostra V10 - D1 moldada manchada com etanol.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura J- 8: Amostra V10 moldada manchada com etanol.</i>	<i>84</i>
<i>Figura J- 9: Amostra V11 - D1 moldada manchada com etanol.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura J- 10: Amostra V11 moldada manchada com etanol.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura K- 1: Amostra V12 - D1 lacada.</i>	<i>86</i>
<i>Figura K- 2: Amostra V12 lacada.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura K- 3: Amostra V13 - D1 lacada.</i>	<i>86</i>
<i>Figura K- 4: Amostra V13 lacada.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura K- 5: Amostra V14 - D1 lacada.</i>	<i>87</i>
<i>Figura K- 6: Amostra V14 lacada.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura K- 7: Amostra V15 - D1 lacada.</i>	<i>87</i>
<i>Figura K- 8: Amostra V15 lacada.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura L- 1: Amostra V12 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>88</i>
<i>Figura L- 2: Amostra V12 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>88</i>
<i>Figura L- 3: Amostra V12 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>88</i>
<i>Figura L- 4: Amostra V12 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>88</i>
<i>Figura L- 5: Amostra V13 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>88</i>
<i>Figura L- 6: Amostra V13 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>88</i>
<i>Figura L- 7: Amostra V13 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>88</i>
<i>Figura L- 8: Amostra V13 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>88</i>
<i>Figura L- 9: Amostra V14 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>89</i>
<i>Figura L- 10: Amostra V14 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>89</i>
<i>Figura L- 11: Amostra V14 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>89</i>
<i>Figura L- 12: Amostra V14 com uma ampliação de 4,5x.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura L- 13: Amostra V15 - D1 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>89</i>

<i>Figura L- 14: Amostra V15 - D1 com uma ampliação de 4,5x.</i>	<i>89</i>
<i>Figura L- 15: Amostra V15 com uma ampliação de 2x.</i>	<i>89</i>
<i>Figura L- 16: Amostra V15 com uma ampliação de 4,5x.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura M- 1: Amostra V12 - D1 manchada com etanol.</i>	<i>90</i>
<i>Figura M- 2: Amostra V12 manchada com etanol.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura M- 3: Amostra V13 - D1 manchada com etanol.</i>	<i>90</i>
<i>Figura M- 4: Amostra V13 manchada com etanol.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura M- 5: Amostra V14 - D1 manchada com etanol.</i>	<i>91</i>
<i>Figura M- 6: Amostra V14 manchada com etanol.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura M- 7: Amostra V15 - D1 manchada com etanol.</i>	<i>91</i>
<i>Figura M- 8: Amostra V15 manchada com etanol.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura N- 1: Amostra V12 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	<i>92</i>
<i>Figura N- 2: Amostra V12 moldada manchada com etanol.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura N- 3: Amostra V13 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	<i>93</i>
<i>Figura N- 4: Amostra V13 moldada manchada com etanol.</i>	<i>93</i>
<i>Figura N- 5: Amostra V14 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	<i>93</i>
<i>Figura N- 6: Amostra V14 moldada manchada com etanol.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura N- 7: Amostra V15 - D1 moldada manchada com etanol.</i>	<i>93</i>
<i>Figura N- 8: Amostra V15 moldada manchada com etanol.....</i>	<i>93</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Componentes adicionados às lacas de acordo com a função pretendida</i>	<i>6</i>
<i>Tabela 2: Lacas aquosas vs. Lacas solventes</i>	<i>6</i>
<i>Tabela 3: Formulações de base solvente e aquosa utilizadas na parte 1 do trabalho experimental ...</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 4: Formulações de basecoat de base aquosa utilizadas na Parte 2 do trabalho experimental .</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 5: Formulações de basecoat de base aquosa utilizadas na Parte 3 do trabalho experimental .</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 6: Designação atribuída para a lacagem das formulações de basecoat de base aquosa, da Parte 1 do trabalho experimental</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 7: Designação atribuída para a aplicação das 3 camadas de laca, na Parte 1 do trabalho experimental</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 8: Designação atribuída para a lacagem das formulações de basecoat de base aquosa, da Parte 2 do trabalho experimental</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 9: Designação atribuída para a aplicação das 3 camadas de laca, na Parte 2 do trabalho experimental</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 10: Designação atribuída para a lacagem das formulações de basecoat de base aquosa, da Parte 3 do trabalho experimental.....</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 11: Designação atribuída para a aplicação das 3 camadas de laca, na Parte 3 do trabalho experimental</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 12: Escala para a classificação das amostras ao manchado de etanol</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 13: Escala para classificar as amostras no teste de adesão</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 14: Tensão superficiais para os líquidos-padrão usados</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 15: Tensão superficial das formulações de basecoats de base solvente e aquosa, da Parte 1 .</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 16: Resultados para brilho de todas as amostras lacadas, na Parte 1</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 17: Resultados para brilho de todas as amostras moldadas, na Parte 1.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 18: Classificação das amostras lacadas, na Parte 1, ao manchado de etanol.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 19: Classificação das amostras moldadas, na Parte 1, ao manchado de etanol</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 20: Classificação quanto à adesão das amostras de TPO lacadas, na Parte 1.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 21: Valores de energia de livre de superfície para o substrato TPO</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 22: Tensão superficial das formulações de basecoats de base aquosa, da Parte 2</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 23: Resultados para brilho de todas as amostras lacadas, na Parte 2</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 24: Resultados para brilho de todas as amostras moldadas, na Parte 2.....</i>	<i>40</i>

Tabela 25: Classificação das amostras lacadas, na Parte 2, ao manchado de etanol	41
Tabela 26: Classificação das amostras moldadas, na Parte 2, ao manchado de etanol	42
Tabela 27: Classificação quanto à adesão das amostras de TPO lacadas, na Parte 2.....	42
Tabela 28: Resultados para brilho de todas as amostras lacadas, na Parte 3	44
Tabela 29: Resultados para brilho de todas as amostras moldadas, na Parte 3.....	45
Tabela 30: Classificação das amostras lacadas, na Parte 3, ao manchado de etanol	45
Tabela 31: Classificação das amostras moldadas, na Parte 3, ao manchado de etanol	46
 Tabela B- 1: Descrição detalhada de cada fase do processo de lacagem	 52

Notação e Glossário

f_1	fração de superfície ocupada pelo sólido
f_2	fração de superfície ocupada pelo ar
r	fator de rugosidade
S	coeficiente de espalhamento

Letras gregas

γ	tensão superficial	mN/m
θ	ângulo de contacto	

Índices

c	<i>Cassie-Baxter</i>
d	componente dispersiva
LV	interface Líquido-Vapor
p	componente polar
SL	interface Sólido-Líquido
SV	interface Sólido-Vapor
w	<i>Wenzel</i>

Lista de Siglas

DPU	Dispersão de Poliuretano
EPDM	Copolímero de etileno, propileno e uma pequena quantidade de monómeros de dieno
EEA	Etileno-etilacrilato
EMA	Etileno-metil-acrilato
EVA	Etileno-vinilo-acetato
HDPE	Polietileno de alta densidade
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
PA	Poliamida
PBT	Polibutileno Tereftalato
POE	Elastómeros de Poliolefina
PP	Polipropileno
TMG	Têxtil Manuel Gonçalves
TPA	Elastómeros Termoplásticos de Poliamida
TPC	Elastómeros Termoplásticos Copoliéster
TPE	Polímeros Elastómeros Termoplásticos
TPO	Elastómeros Termoplásticos Olefínico
TPS	Elastómeros Termoplásticos Estirénicos
TPU	Elastómeros Termoplásticos de Poliuretano
TPV	Elastómeros Termoplásticos Vulcanizados

1 Introdução

A indústria automóvel tem tido um grande crescimento no uso de poliolefinas. Poliolefinas (materiais termoplásticos leves e flexíveis) e produtos à base de poliolefinas (compostos, misturas, ligas e híbridos) são amplamente usados para componentes internos e externos da indústria automóvel, que ajudam não só a reduzir o peso e economizar combustível, mas também fornece maior conforto e segurança. As poliolefinas constituem aproximadamente 50% dos plásticos encontrados nos carros modernos. [1]

Os TPO's, polímeros elastómeros termoplásticos olefínicos, pertencem à grande família dos TPE's, polímeros elastómeros termoplásticos. Os TPO's são formados, por exemplo, pela combinação de polipropileno isotático com POE, elastómeros de poliolefina (copolímeros de etileno-butenos ou etileno-octeno), ou EPDMs (copolímero de etileno, propileno e uma pequena quantidade de monómeros de dieno) sem reticulação. Este tipo de polímeros apresentam um baixo peso, baixo custo, boas propriedades mecânicas, reciclabilidade e facilidade de moldagem em formatos complexos. [2]

No entanto, existem alguns problemas associados à utilização de TPO's como substratos, nomeadamente o facto de terem uma energia livre de superfície muito baixa e, portanto, os produtos de acabamentos aquosos, como, por exemplo, as lacas, apresentarem uma dificuldade muito grande em terem um bom espalhamento na superfície destes.

Posteriormente, isto acarreta problemas, porque mesmo aplicadas camadas superiores de acabamento, ao ser moldado, os defeitos existentes na primeira camada do acabamento ficam ao descoberto e são visíveis. Para além disso, na resistência química, nomeadamente em testes em que se utiliza o solvente etanol, e devido a estas fragilidades na interface substrato/acabamento, o acabamento começa a descascar, apresentando um aspeto esbranquiçado e, portanto, sem a resistência química necessária.

Neste seguimento, os principais objetivos deste trabalho serão:

a) Avaliar a influência de cada componente do acabamento na sua tensão superficial e, por consequência, na molhabilidade deste sobre o substrato de TPO.

b) Avaliar a influência da molhabilidade na adesão dos acabamentos aquosos no substrato, através de avaliação de propriedades finais, tais como a resistência química e física em ensaios de fricção com solventes e abrasão, respetivamente.

1.1 Contributos da autora para o Trabalho

Todas as etapas descritas ao longo desta dissertação foram realizadas pela autora da mesma, desde a preparação das formulações das lacas, à medição dos brilhos das amostras e da medição dos ângulos de contacto.

O teste da moldação e o teste da resistência química ao solvente etanol teve a contributo dos técnicos da empresa onde foi realizado o estágio, assim como da minha orientadora da empresa.

1.2 Organização da Dissertação

No contexto deste trabalho, a dissertação será organizada em sete capítulos.

No primeiro capítulo começou-se por um enquadramento do tema em estudo, expondo, também, os objetivos que estão na base da elaboração desta dissertação e a empresa onde foi realizado o estágio.

No segundo capítulo contextualizou-se o tema, com base na revisão da literatura, abordando tópicos como o que são TPO's, o que são acabamentos, análise de algumas propriedades superficiais e possíveis tratamentos, quer ao nível do substrato quer ao nível do acabamento, de modo a melhorar a adesão entre o acabamento e o substrato.

No terceiro capítulo estarão expostos todos os materiais e metodologia que está na base da dissertação.

Os resultados obtidos e posterior discussão destes surge no quarto capítulo. Os resultados estão divididos em três partes: a Parte 1 dedicada ao 1º *loop* de formulações e posterior análise das mesmas; a Parte 2 ao 2º *loop* de formulações e a Parte 3 expõe o 3º *loop* de formulações.

O quinto capítulo aborda as conclusões obtidas neste trabalho ao nível da adesão e do espalhamento dos acabamentos de base aquosa nos TPO's.

Os últimos dois capítulos, seis e sete, visam a avaliação do trabalho realizado e a indicação das referências utilizadas ao longo desta dissertação, respetivamente.

2 Contexto e Estado da Arte

O nascimento da ciência dos polímeros pode ser rastreado até meados do século XIX. Na década de 1830, *Charles Goodyear* desenvolveu o processo de vulcanização que transformava o látex pegajoso da borracha natural num elastômero útil para usar em pneus. Desde essa altura, vários plásticos foram produzidos, mas os esforços para desenvolver novos materiais poliméricos, particularmente borracha sintética, foram intensificados durante a Segunda Guerra Mundial, quando muitos materiais naturais eram escassos. Hoje, os materiais poliméricos são usados em quase todas as áreas do quotidiano e sua produção e fabricação correspondem às principais indústrias em todo o mundo. [3]

2.1 Polímeros

A palavra “Polímero” deriva de duas palavras gregas, “*poli*” que significa muitas e “*mero*” que significa partes. Em termos simples, um polímero é uma molécula de cadeia longa composta por um grande número de unidades repetidas (monómeros) de estrutura idêntica. [4]

Uma das classificações para os polímeros tem por base o seu comportamento térmico. [5] Desta forma, os polímeros podem-se classificar como:

☯ Termoendurecíveis

Os termoendurecíveis assumem a sua forma definitiva quando processados, ou seja, quando sujeitos a um único ciclo térmico, não podendo voltar a ser submetidos a um aquecimento sem deterioração das suas propriedades. São formados por estruturas poliméricas muito ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fortes - as reticulações.

☯ Termoplásticos

Os termoplásticos suportam vários ciclos térmicos (fusão e subsequente solidificação) sem perda significativa das suas propriedades. São constituídos por macromoléculas lineares ou ligeiramente ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fracas.

☯ Elastômeros

Os elastômeros possuem um elevado grau de elasticidade obtido depois da reticulação. Apresentam valores elevados de deformação quando solicitados e recuperam as suas dimensões originais quando retirada a força aplicada. Esta deformação deve-se ao desenrolar das cadeias. Os elastômeros possuem uma estrutura macromolecular composta por longas cadeias, enroladas

e torcidas entre si. Ao aplicar uma força faz com que as cadeias se desenrolem e daí a sua grande flexibilidade.

2.1.1 Termoplásticos Elastómeros - TPE

Tendo em conta o comportamento térmico, abordado no tópico anterior, existem polímeros que apresentam um comportamento intermédio entre os polímeros termoplásticos e os elastómeros, designados como Polímeros Elastómeros Termoplásticos - TPE. Os TPE's são um material com comportamento semelhante à borracha que pode ser obtido através de tecnologias utilizadas no processamento de termoplásticos, tais como moldação por injeção ou extrusão. [3]

Por volta do ano de 1960, os materiais termoplásticos básicos eram cada vez mais comuns. Nessa altura compostos de borracha (termoendurecíveis) eram bastante populares no mercado automóvel, mas tinham as desvantagens de serem caros, difíceis de processar e de reciclar. Com as novas tendências de moda (cores, toque suave), havia uma procura crescente de um material suave, barato e fácil de produzir. Este crescimento desenvolveu-se na década de setenta, quando os TPE's começaram a ser produzidos em larga escala. Os Elastómeros Termoplásticos (TPE's) são compostos feitos a partir de um termoplástico rígido como Polipropileno (PP), Polibutileno Tereftalato (PBT) ou Poliamida (PA) em combinação com um material suave de borracha, normalmente incorporando aditivos como óleo e cargas. [6]

Aplicações típicas dos TPE's são nos vedantes para janelas de automóveis, nos tapetes de automóveis, nas coberturas de *airbag* e de painéis de instrumentos, nos acabamento de cabos, nos equipamentos desportivos e nos brinquedos. [6]

Atualmente existe uma vasta gama de Elastómeros Termoplásticos:

- TPA: Elastómeros Termoplásticos de Poliamida;
- TPC: Elastómeros Termoplásticos Copoliéster;
- TPU: Elastómeros Termoplásticos de Poliuretano;
- TPO: Elastómeros Termoplásticos Olefínico;
- TPV: Elastómeros Termoplásticos Vulcanizados;
- TPS: Elastómeros Termoplásticos Estirénicos (copolímero em bloco).

Na empresa onde foi realizada o estágio, a TMG Automotive, só trabalham, atualmente, com os TPO, TPV, TPS (ainda em desenvolvimento) e TPU.

2.1.2 Elastómero Termoplástico Olefínico - TPO

Este tipo de polímeros será a grande família dos TPE's abordada ao longo desta dissertação.

O TPO é uma mistura mecânica de iPP, polipropileno linear de configuração isotática altamente cristalino, sendo este o polímero da matriz termoplástica, com POE ou EPDMs sem reticulação, sendo estas duas alternativas para a matriz elastomérica. Outros polímeros às vezes usados em misturas de TPO incluem olefinas de baixo custo, como LDPE (polietileno de baixa densidade), LLDPE (polietileno linear de baixa densidade), HDPE (polietileno de alta densidade) e copolímeros de etileno e outros monómeros de vinilo como etileno-vinilo-acetato (EVA), etileno-etilacrilato (EEA) e etileno-metil-acrilato (EMA). [7]

Os TPO's são uma boa alternativa a borrachas mais caras devido ao seu baixo custo e excelentes propriedades mecânicas, físico-químicas e térmicas. No entanto, apresentam grandes dificuldades de adesão, pois possuem superfícies quimicamente inertes e não porosas com uma baixa energia superficial e, também, são apolares, ou seja, incompatíveis com materiais polares, como tintas, adesivos e acabamentos aquosos. Deste modo, para se conferir uma boa capacidade de adesão a estes polímeros, é necessário proceder-se a tratamentos superficiais. [8]

A principal aplicação dos TPO's é na indústria automóvel, mais concretamente nas partes mais duras do interior automóvel, como painéis de instrumentos, consolas centrais e painéis de portas.

2.2 Acabamentos

Um acabamento é uma camada fina de material destinada a proteger ou decorar um substrato. Na maioria das vezes, espera-se que este acabamento fique ligado à superfície permanentemente, embora existam acabamentos removíveis que proporcionam uma proteção temporária. [9]

O acabamento aplicado nos TPO's, na empresa TMG Automotive, são as lacas.

2.2.1 Lacas

As lacas são constituídas por poliuretano, como matéria-prima base, e por reticulantes que promovem o endurecimento por reticulação do polímero base permitindo, desta forma, aumentar a força e a dureza, melhorar a resistência à abrasão, melhorar a resistência química e aumentar a adesão aos substratos. Outros aditivos podem integrar as lacas, dependendo da função que se deseja, tais como os listados na Tabela 1. As lacas, de uma forma geral, permitem proteger a superfície do substrato, melhorar/acertar o aspeto estético e melhorar a sensação ao toque.

Tabela 1: Componentes adicionados às lacas de acordo com a função pretendida

Aditivo	Função
Espressante	Controlar a viscosidade da laca para um nível desejado;
Anti-espuma	Reduzir a tendência de formação de espuma nas diferentes etapas (produção e linha de envernizamento);
Agente de nivelamento	Melhorar as propriedades de fluidez e ajudar a eliminar defeitos de aplicação, como crateras;
Silicone	Modificar a formulação da laca a fim de melhorar o desempenho ao toque, deslizamento ou anti-ruído;
Agente mateante	Conferir à superfície um aspeto mate e, adicionalmente, dar um toque específico ao acabamento;
Estabilizador UV	Aumentar a resistência UV das lacas (amarelecimento, perda de propriedades mecânicas).

Existem lacas de base solvente e de base aquosa. A Tabela 2 apresenta as principais características de cada tipo de laca.

Tabela 2: Lacas aquosas vs. Lacas solventes

Base aquosa	Base solvente
Emissões COV mais baixas	Maiores emissões de COV
Pouco cheiro	Muito cheiro (cheiro forte)
Pior molhabilidade/adesão a substratos apolares	Melhor molhabilidade/adesão em substratos apolares
Maior opacidade (torna difícil conseguir pretos profundos)	Mais translúcidas (interferem menos com a cor do artigo)

Existe uma série de requisitos que as lacas têm que cumprir, nomeadamente:

- ☯ Resistência à abrasão e ao risco;
- ☯ Resistência a água/humidade (impermeabilidade);
- ☯ Resistência à radiação UV (promove a formação de radicais livres);
- ☯ Resistência ao calor;
- ☯ Facilidade de limpar/anti-manchas/anti-sugidade;
- ☯ Anti-ruído;

- ☞ Resistência a produtos de limpeza das OEM's¹;
- ☞ Resistência à flexão (quando o artigo é sujeito a um ensaio de flexão, a laca não pode estalar/apresentar fissuras);
- ☞ Termoformabilidade (quando o artigo vai ser aquecido e moldado em diferentes painéis de instrumentos, a laca tem de resistir a este tratamento sem fraturar);
- ☞ Habilidade para gravação (deve permitir a gravação do artigo e conservar o marcado).
- ☞ Reduzir/impedir a migração de plastificante para a superfície.

No substrato são aplicadas três lacas, tal como está exposto na Figura 1, de acordo com a sua função:

➤ **Acabamento de base (*Basecoat* - B):** proporciona boa adesão aos substratos (mas, por exemplo, substratos de poliolefinas requerem sempre um tratamento de superfície prévio, como por exemplo, tratamento de corona que será falado mais tarde). Funciona também como um efeito de barreira contra a migração de substâncias dos substratos, por exemplo, plastificante de PVC;

➤ **Acabamento intermédio (*Intermediate* - I):** resistência ao desgaste, resistência química, alteração do brilho após a termoformação em altos níveis de alongamento;

➤ **Acabamento de topo (*Topcoat* - T):** determina as características da superfície e por isso tem características como o baixo deslizamento, desempenho anti-ruído, toque, anti-sujidade/anti-manchas/fácil de limpar.



Figura 1: Esquema de aplicação das lacas no substrato.

2.2.2 Processo de Lacagem

O processo de lacagem é composto por várias etapas, sendo a mais determinante a lacagem do artigo em si, pois é neste passo onde ocorre a passagem da laca para o artigo. A laca, colocada numa cuba, é transferida para um balseiro e entra em contacto com o cilindro de lacagem, tal como ilustrado na Figura 2.

¹ OEM - Original Equipment Manufacturer, em português, fabricante do equipamento original

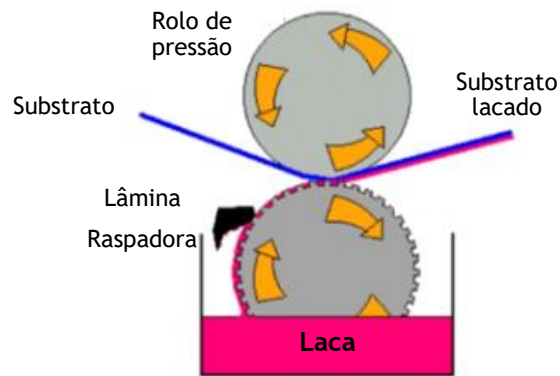


Figura 2: Lacagem do substrato.

Na TMG Automotive existem duas máquinas de lacagem, idênticas à da Figura A-1 do Anexo A, que possuem quatro cabeças de lacagem e que permitem:

- Aplicar até quatro lacas diferentes no material;
- Lacar o avesso e lacar o direito do artigo numa só passagem na máquina;
- Ajustar o número de camadas do acabamento de acordo com as propriedades necessárias para cada material.

Todo o processo de lacagem está representado na Figura 3 e a descrição detalhada do que acontece em cada fase do processo está representado na Tabela B-1 do Anexo B.

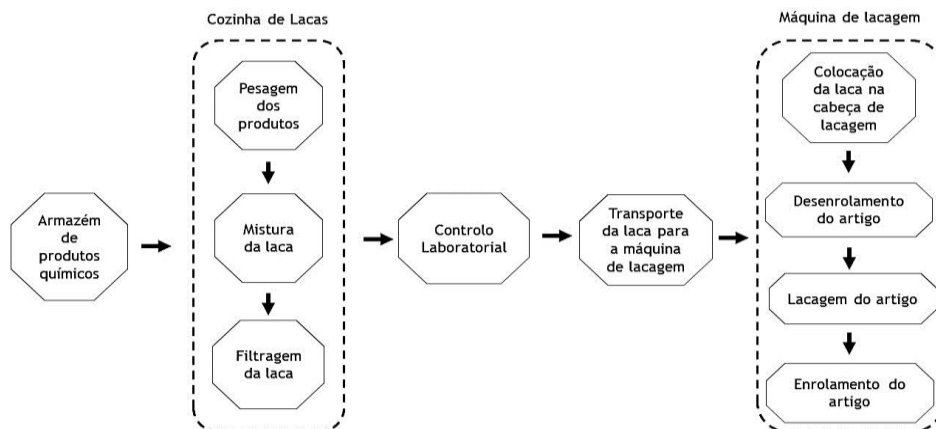


Figura 3: Processo de Lacagem.

2.3 Propriedades Superficiais

A adesão é um parâmetro termodinâmico que caracteriza as interações intermoleculares na interface de duas superfícies. Por exemplo, numa interface sólido-líquido este parâmetro irá depender da magnitude relativa das forças moleculares que existem dentro do líquido (coesão) e das forças entre o líquido e o sólido (adesão). O equilíbrio entre estas forças também influenciará outra propriedade da superfície, a energia livre da superfície. [10]

2.3.1 Tensão Superficial de um Líquido

Uma molécula de água no seio de um líquido tem moléculas vizinhas por todos os lados que a atraem, tornando a soma vetorial das forças de atração resultante nula. No entanto, isso não ocorre com as moléculas de água que estão à superfície. As moléculas de água localizadas à superfície apenas sofrem atração das moléculas que estão abaixo delas, tal como mostra a Figura 4. Isto faz, então, com que as moléculas da superfície estejam a ser puxadas para dentro, pois a força resultante de atração é perpendicular à superfície e voltada para dentro do líquido. Qualquer movimento do líquido que resulte no aumento da superfície (como a formação de uma gota esférica) resulta numa migração de moléculas que estão no seio do líquido para a superfície, movimentando-se contrariamente a esta força. Esta força, que deve ser vencida para o aumento de uma superfície líquida e que forma uma película elástica na superfície, é conhecida como tensão superficial. Compostos com forças de atração intermoleculares mais altas, como os compostos polares, nomeadamente a água, apresentam maior tensão superficial.

A tensão superficial é a força por unidade de comprimento que se opõe a toda a extensão da superfície e apresenta unidades mJ/m^2 , dyn/cm ou mN/m . [11]

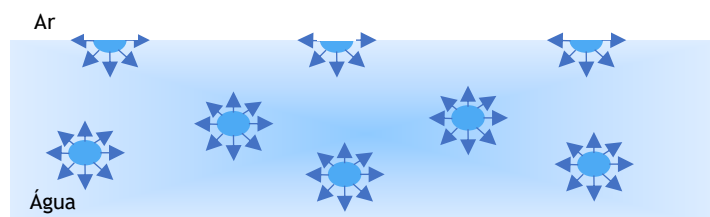


Figura 4: Forças existentes entre moléculas na superfície e no interior do líquido.

A tensão superficial de líquidos pode ser facilmente determinada medindo o ângulo de contacto entre o líquido em teste e uma superfície plana. No entanto, é mais frequente usar tensiómetros de anel ou placa. [10]

2.3.2 Ângulo de Contacto e Molhabilidade

Considerando uma gota de líquido pousada sobre uma superfície sólida horizontal plana, tal como representado na Figura 5, o ângulo de contacto, θ , é definido como o ângulo formado pela interseção da interface líquido-sólido e a interface líquido-vapor (geometricamente adquirida pela aplicação de uma linha tangente do ponto de contato ao longo da interface líquido-vapor no perfil da gota). [12]

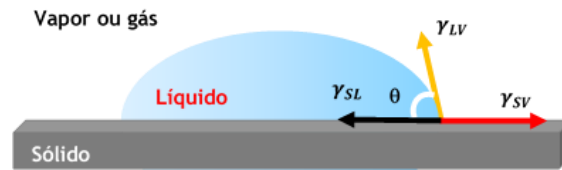


Figura 5: Ilustração do ângulo de contacto formado por um determinado sistema vapor-líquido-sólido.

Na Figura 5, γ_{SV} é a tensão interfacial sólido-vapor, γ_{LV} é a tensão superficial de líquido-vapor e γ_{SL} é a tensão interfacial sólido-líquido. No caso de sólidos com baixa energia de superfície a tensão interfacial sólido-vapor é igual à tensão do sólido.

Um ângulo de contacto pequeno ($\theta < 90^\circ$) indica que o líquido molha parcialmente o sólido, enquanto um ângulo de contacto grande ($\theta > 90^\circ$) mostra que o líquido não molha o sólido.

A molhabilidade de uma superfície está relacionada com o ângulo de contacto, ou seja, a medição do ângulo que um líquido faz em contacto com um sólido é a medida da molhabilidade desse líquido no sólido referido. Quanto maior o ângulo de contacto menos molhável é a superfície.

Wenzel e, posteriormente, *Cassie e Baxter* dedicaram-se ao estudo da molhabilidade de uma superfície. Eles basearam-se num modelo já existente, elaborado por *Thomas Young*.

Thomas Young, em 1805, relacionou o ângulo de contacto, θ , com as tensões superficiais de um sistema contendo as fases sólida (S), líquida (L) e vapor (V), de acordo com a Equação 1. [12]

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

O coeficiente de espalhamento, S , dado pela Equação 2, permite avaliar o espalhamento do líquido no sólido.

$$S_{LS} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (2)$$

Se $S \geq 0$, o líquido espalha-se espontaneamente, isto é, há molhagem completa, pois $\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$; quando $S < 0$, o líquido provoca uma molhagem parcial.

De notar que a Equação 1 não é universal, pois assume que a superfície sólida é homogênea, lisa, isotrópica, indeformável e limpa, uma condição que é muito difícil de atingir na realidade, pois os fenómenos de contacto sólido-líquido são bastante complicados. Estes dependem de um grande número de fatores, como os materiais e a química da superfície, rugosidade da superfície e condições ambientais (por exemplo, temperatura e pressão). Esses fatores podem impactar significativamente a molhabilidade de um líquido numa superfície

sólida, dando origem a um desvio no valor do ângulo de contato de equilíbrio ideal, previsto pela equação de *Young*. [13]

Devido à presença inevitável de rugosidade e falta de homogeneidade em superfícies reais, uma extensão da equação de *Young* para uma superfície sólida rugosa foi proposta por *Wenzel*, em 1936, representada na Equação 3. *Wenzel* admitiu que o líquido entra em contacto com toda a superfície rugosa, preenchendo todas as cavidades existentes na superfície. [14]

$$\cos \theta_w = r \cos \theta = \frac{r (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (3)$$

θ_w é o ângulo de contacto de Wenzel, ou seja, o ângulo para uma superfície rugosa, θ é o ângulo de *Young*, para uma superfície lisa e r é o fator de rugosidade. Se $r=1$ a superfície é lisa e se $r>1$ se a superfície é rugosa.

Cassie-Baxter (1944), assume que o líquido não molha completamente a superfície rugosa, devido à existência de ar nas cavidades. Tal consideração implica que a área de contato líquido-sólido é menor relativamente à do modelo proposto por *Wenzel*. O modelo de *Cassie-Baxter* é representado pela Equação 4. [14]

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta + f_2 \cos \theta_1 \quad (4)$$

f_1 representa a fração de superfície ocupada pelo sólido, f_2 representa a fração de superfície ocupada pelo ar e θ_1 o ângulo formado entre o líquido e o ar. Considerando o $\theta_1=180^\circ$ e $f_1 + f_2 = 1$ obtém-se a Equação 5.

$$\cos \theta_c = f (1 + \cos \theta) - 1 \quad (5)$$

Quando uma superfície é rugosa ou porosa e o líquido não molha o sólido ($\theta>90^\circ$), o ângulo de contacto real vai ser superior ao teórico (ângulo de contacto de *Young*), pois o líquido não tem tendência a penetrar nos espaços vazios, formando-se uma superfície composta por ar e sólido. Em contrapartida, quando o líquido molha o sólido ($\theta<90^\circ$), este tem tendência a entrar nas cavidades dando origem à formação de uma interface que pertence ao líquido e ao sólido. Neste sentido, o ângulo de contacto real vai ser menor que o ângulo de contacto de *Young*.

Existem superfícies superhidrofílicas, que apresentam uma molhabilidade completa, formando um $\theta<10^\circ$, superfícies hidrofílicas, $10^\circ<\theta<90^\circ$, superfícies hidrofóbicas, $90^\circ<\theta<150^\circ$, e superfícies superhidrofóbicas, $\theta \geq 150^\circ$, sendo que este último tipo de superfícies apresenta uma molhabilidade muito reduzida.

O ângulo de contacto e a molhabilidade são influenciados por fatores físicos e químicos, tais como a rugosidade ou a natureza química da superfície. A geometria do substrato, isto é, a sua topografia, pode ser usada para melhorar o ângulo de contacto: por exemplo, o aumento

de rugosidade diminui o ângulo de contacto em superfícies hidrofílicas e aumenta-o em superfícies hidrofóbicas. [15]

2.3.3 Energia Livre de Superfície

Energia livre de superfície é o termo comum dado à tensão superficial de um sólido, mas como um sólido não se deforma da mesma forma que um líquido quando sujeito a uma tensão de corte, ela só pode ser determinada por métodos indiretos. A impossibilidade de medição direta da energia livre de superfície é particularmente verdadeira para materiais sólidos com baixas energias de superfície, como é o caso dos polímeros elastómeros termoplásticos olefínicos. [10]

Desta forma, através da medição do ângulo de contato, é possível determinar a energia livre da superfície dos sólidos. Para isso existem algumas teorias como a de Fowkes, OWRK e Wu. [16]

Fowkes, em 1962, dividiu a energia livre de superfície em duas partes, a componente dispersiva contendo todas as forças de *London*, e a componente polar que engloba as interações polares, de indução, ácido-base e ligações de hidrogénio. A tensão superficial total é definida pela Equação 6. [16]

$$\gamma_i^{total} = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (6)$$

Onde γ_i^d é a componente dispersiva e γ_i^p é a componente polar.

Fowkes formulou a Equação 7 considerando apenas a interação da força de dispersão na interface sólido-líquido, mas esta pode ser desenvolvida tendo em consideração a média geométrica dos componentes da dispersão de ambos os líquidos. [16]

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} \quad (7)$$

Substituindo na equação de *Young* obtém-se a Equação 8. [16]

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} \quad (8)$$

Esta equação, quando aplicada ao cálculo de energias livres de superfície, leva em consideração apenas as interações dispersivas do sistema. [16]

Assim, surge uma nova teoria, a teoria OWRK em homenagem a seus criadores *Owens*, *Wendt*, *Rabel* e *Kaelble*. Eles usaram a média geométrica para combinar os componentes polares e dispersivos, conforme mostrado na Equação 9. [16]

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} \quad (9)$$

Combinando a Equação 9 com a de *Young* resulta a Equação 10.

$$\frac{\gamma_{LV} (1 + \cos \theta)}{2 \sqrt{\gamma_{LV}^d}} = \sqrt{\gamma_{SV}^p} \sqrt{\frac{\gamma_{LV}^p}{\gamma_{LV}^d}} + \sqrt{\gamma_{SV}^d} \quad (10)$$

A partir desta última, ao fazer uma regressão linear é possível determinar os parâmetros polar e dispersivo do sólido. Devido à existência de dois parâmetros, o número mínimo de líquidos (com tensão superficial conhecida) necessários para determinar a energia livre de superfície de um sólido passa a dois. [16]

Por oposição à teoria de OWRK, *Wu* apresentou um modelo, representado pela Equação 11, que considera também as componentes polar e dispersiva, mas usa a média harmónica em vez da geométrica. [16]

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \frac{4\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} - \frac{4\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p} \quad (11)$$

Substituindo a Equação 9 na equação de *Young* obtém-se a Equação 12. [16]

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p} \quad (12)$$

2.4 Tratamentos de Superfície

Um acabamento tem uma função tanto protetora quanto decorativa. Mas nem sempre o produto de acabamento adere ao substrato perfeitamente, pois no caso dos TPO's, que é um polímero com uma energia livre de superfície baixa, é um grande desafio obter uma boa adesão.[2] É, neste sentido, que a modificação da superfície dos substratos está a tornar-se cada vez mais importante na área de pesquisa da indústria de polímeros, pois muitos polímeros possuem boas propriedades mecânicas e apresentam baixos custos, mas muitas das aplicações industriais requerem propriedades superficiais especiais como, por exemplo uma boa adesão a acabamentos. [17]

Os tratamentos de superfície pretendem alterar as propriedades da superfície por meio de reações químicas ou alterar a morfologia da superfície (aumentando a rugosidade), aumentando a tensão superficial e favorecendo a interação com outras substâncias como, por exemplo, solventes, tintas ou outros polímeros, isto sem que se desconfigure as características térmicas, físicas e mecânicas do polímero original. [18]

Os tratamentos de superfície mais utilizados são: tratamento químico, tratamento térmico ou por chama, tratamento por radiação ultravioleta, tratamento por plasma e tratamento por descarga corona. [17]

Na empresa onde foi realizado o estágio, TMG Automotive, o único tratamento de superfície aplicado é o tratamento por descarga corona e, por esta razão, será o tratamento a ser discutido em mais detalhe de seguida.

2.4.1 Tratamento por descarga corona

O ar é um bom isolante elétrico, mas num campo elétrico suficientemente forte as moléculas ionizam-se e conduzem eletricidade. Há, assim, uma descarga elétrica súbita, que geralmente se transforma num arco ou faíscas entre dois eletrodos. Se um filme sólido for colocado entre estes eletrodos e interromper o caminho condutor, em vez de um arco localizado haverá um brilho difuso entre os dois eletrodos. Esta descarga suave e azulada do ar à pressão atmosférica é chamada de corona. [19]

Assim, no tratamento corona se uma tensão elevada for aplicada ocorre a ionização do ar atmosférico produzindo espécies excitadas que são lançadas para a superfície do polímero a ser tratado, quebrando as ligações C-C e C-H e gerando radicais livres na superfície, os quais podem reagir com os átomos de oxigénio e formar grupos polares (principalmente COH, C=O, C-O).

Este tratamento quando aplicado a plásticos, como polietileno ou polipropileno, a energia da superfície do plástico aumenta porque, como referido anteriormente, são criados grupos polares contendo oxigénio. O resultado é o aumento da energia livre de superfície do material, melhor molhabilidade e melhores capacidades de adesão a acabamentos, tintas e adesivos de tinta. O tratamento excessivo geralmente leva à ocorrência de saliências nas superfícies de poliolefina e tem um efeito de deterioração nas características de adesão e molhabilidade. A situação extrema pode provocar a queima das amostras tratadas. [19] [20]

2.5 Tensioativos

Tensioativos são compostos orgânicos que, quando adicionados a um líquido reduzem as tensões superficiais e interfaciais. Mas esta não é uma qualidade única, pois a maioria dos compostos orgânicos solúveis em água reduzem as tensões superficiais e interfaciais quando adicionados a uma solução aquosa. O comportamento único dos tensioativos passa pelo facto de eles se organizarem nas interfaces e formarem estruturas compactadas: monocamadas na interface ar-água, e monocamadas e agregados na interface sólido-água. Essas camadas organizadas pelos tensioativos mudam drasticamente o carácter da interface. Os tensioativos também se depositam no seio da água, geralmente formando micelas em concentração muito baixa e outros agregados, chamados de cristais líquidos de tensioativo, em concentração mais alta. A organização dos tensioativos na interface água-ar e a formação de micelas está representado na Figura 6. [21]

Os tensioativos são moléculas anfifílicas. A palavra tem origem grega em que *amphi* significa “ambos” e *phil* significa “semelhante”, ou seja, os tensioativos são moléculas que têm um ambiente polar e apolar. Isto deve-se à sua estrutura. Todos os tensioativos têm pelo menos um grupo polar, a cabeça, que tem afinidade para a água, e um grupo hidrofóbico, a cauda, que prefere estar em um ambiente apolar, daí a tendência de ir para a interface. A Figura 7 mostra a estrutura de um tensioativo com um grupo polar, a cabeça, e uma cauda hidrofóbica. [21]

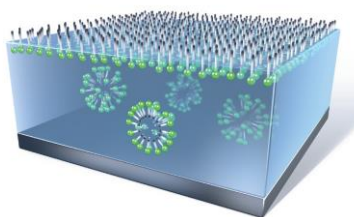


Figura 6: Organização dos tensioativos na interface ar / líquido e na forma de micelas no líquido. [11]

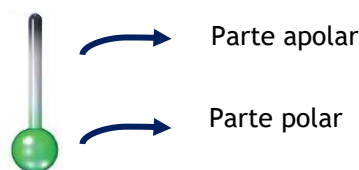


Figura 7: Representação esquemática de uma molécula de tensioativo. [11]

Como descrito acima, o facto de o tensioativo se acumular na interface é uma propriedade fundamental. Em princípio, quanto maior for a tendência de migração para a superfície, melhor é o tensioativo. No entanto, a tendência de um tensioativo se acumular depende da sua estrutura e da natureza das duas fases que se encontram na interface. Portanto, não existe um tensioativo universalmente bom, adequado para todos os usos. Há um limite para o efeito de redução da tensão superficial e interfacial pelo tensioativo. Normalmente, esse limite é atingido quando se começam a formar micelas na solução. [21]

Os defeitos que se verificam nos substratos, diretamente relacionados com as diferenças de tensão interfacial entre o produto de acabamento e o substrato, são causados, essencialmente, pelo nivelamento do produto de acabamento ou por molhabilidade insuficiente do substrato. Esses defeitos podem ser removidos pela adição de tensioativos apropriados. [21]

2.6 Agentes Espessantes

Os espessantes são polímeros solúveis em água e que têm a função de controlar a viscosidade da solução para fins de proporcionar certas características desejáveis para sua aplicação, como o bom nivelamento e evitar escorrimento.

Existem diferentes tipos de espessantes:

- Espessantes celulósicos: são aditivos utilizados quase exclusivamente na formulação de produtos de base aquosa.

■ **Espessantes inorgânicos:** que têm a propriedade de espessar a água, mas podem ser modificados com compostos orgânicos para passarem a ser adequados para espessar sistemas de base solvente.

■ **Espessantes associativos:** correspondem a polímeros que são solúveis ou que podem absorver em meio aquoso. Os produtos formulados com estes espessantes têm menor tendência para formar salpicos. Este tipo de espessantes tem, ultimamente, passado a substituir os espessantes tradicionais. [22]

O espessante associativo é composto por duas partes hidrofóbicas terminais e por uma parte hidrofílica. Em meio aquoso, as partes hidrofóbicas deste tipo de espessantes combinam-se para formar redes tridimensionais que serão responsáveis pelo aumento da viscosidade. Têm inseridos grupos hidrofóbicos capazes de se associarem com os polímeros e partículas que entram na composição da formulação, geralmente por um mecanismo de adsorção do espessante nestas partículas, representado na Figura 8. [23]

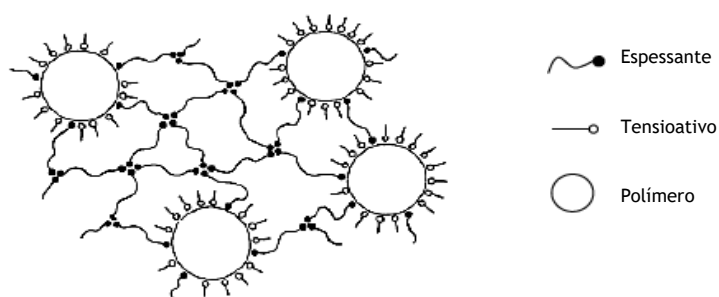


Figura 8: Representação do mecanismo de adsorção de espessantes associativos.

Os espessantes associativos têm um comportamento próximo dos Fluidos Newtonianos² e a ausência de floculação faz com que habitualmente sejam utilizados na formulação de produtos com um melhoramento do brilho e com um espalhamento do produto final.

2.7 Aditivos Tixotrópicos

O fenômeno de escorrimento ocorre durante a aplicação de um determinado acabamento em superfícies inclinadas ou verticais. Os aditivos tixotrópicos desempenham funções de anti - sedimentação e anti - escorrimento e influenciam a viscosidade para valores médios e baixos de tensão de corte. Assim, a utilização deste tipo de aditivo permite evitar os problemas referidos. Para valores de elevada viscosidade e baixa tensão de corte, previnem a formação de escorrimentos, e para valores de baixa viscosidade e elevada tensão de corte, estes aditivos facilitam o espalhamento.

² Fluidos Newtonianos são fluídos em que se verifica uma proporcionalidade direta entre a variação de velocidade e a tensão de corte.

3 Materiais e Métodos

Para todos os ensaios utilizou-se sempre o mesmo substrato, o TPO, polímero elastómero termoplástico olefínico, produzido na TMG Automotive. Para proceder aos ensaios à escala laboratorial cortou-se amostras A3, tal como ilustrado na Figura 9.



Figura 9: Substrato utilizado - TPO.

Todas as amostras foram submetidas, previamente, ao Tratamento por Descarga Corona de forma a aumentar a energia livre de superfície destas e, consequentemente, obter uma melhor molhabilidade e melhores capacidades de adesão do substrato ao acabamento. Neste caso, aplicou-se seis passagens no direito do TPO a uma potência de 4 kW. O instrumento utilizado foi idêntico ao da Figura 10, cujo fabricante do equipamento é a *Arcotec GmbH*, do tipo *CG 061*.

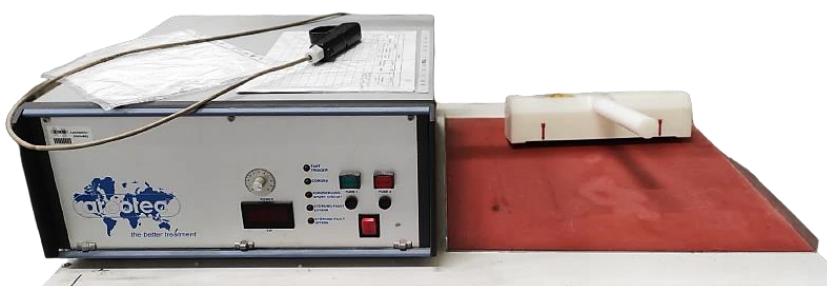


Figura 10: Equipamento de aplicação do tratamento de descarga corona.

No presente trabalho utilizou-se diversos produtos de acabamento, quer de base aquosa, quer de base solvente, designados como lacas, com o objetivo de fazer uma comparação da adesão e da molhabilidade destes acabamentos no substrato.

No substrato são aplicadas três lacas na seguinte ordem: laca de base (*basecoat*) - laca intermédia - laca de topo (*topcoat*). Como a função de cada uma das lacas é diferente, a sua formulação também é diferente, pois, por exemplo, uma laca de *basecoat* tem de ter a

preocupação de proporcionar uma boa adesão e a laca de *topcoat* definir as características da superfície, como por exemplo o brilho e a rugosidade.

Para a **Parte 1** utilizou-se as formulações de lacas presentes na Tabela 3. De realçar que, apesar do objetivo deste estudo ser a aplicação de acabamentos de base aquosa, na Tabela 3 existe uma formulação de uma laca de *basecoat* de base solvente, L7750. Esta formulação está presente para futuras comparações a nível da tensão superficial e da molhabilidade com a formulação da laca de *basecoat* de base aquosa, L5265, e perceber a dificuldade da adesão dos acabamentos de base aquosa em substratos apolares, como o TPO.

Tabela 3: Formulações de base solvente e aquosa utilizadas na parte 1 do trabalho experimental

Formulação de <i>basecoat</i> de base solvente		L7750						
15700233	DPU_S	100						
15960042	Reticulante_S	10						

Formulação de <i>basecoats</i> aquosos		L5265	LBC1	LBC2	LBC3	LBC4	LBC5	LBC6
15700344	DPU_A1	100	100	100	100	100	100	100
15950051	Espressante_1	0.2						
15978004	Agente Nivelador_1	3		3				
15978002	Agente Nivelador_2				3			
15900055	Agente Nivelador_3					3		
15900085	Agente Nivelador_4						3	6
15960059	Reticulante_A	4	4	4	4	4	4	4

Formulação da laca intermédia de base aquosa		L5266
15700318	DPU_A2	60
15700319	DPU_A3	40
15960067	Reticulante_B	4

Formulação de <i>topcoat</i> de base aquosa		L5297
15700318	DPU_A2	55
15700319	DPU_A3	45
15970005	Silicone_1	3
15960067	Reticulante_B	4

Para a **Parte 2** utilizou-se as formulações de *basecoat* presentes na Tabela 4. As formulações das lacas intermédia e de *topcoat* são as mesmas utilizadas na Parte 1.

Tabela 4: Formulações de *basecoat* de base aquosa utilizadas na Parte 2 do trabalho experimental

Formulação de <i>basecoats</i> aquosos		LBC7	LBC8	LBC9	LBC10	LBC11	LBC12
15700344	DPU_A1	100	100	100	100		
15700473	DPU_A4					100	100
15950051	Espessante_1	1	1				
15950055	Espessante_2			0,5			
15974013	Espessante_3				0,5		
15978004	Agente Nivelador_1	3	6				3
15960059	Reticulante_A	4	4	4	4	4	4

Para a **Parte 3** utilizou-se as formulações de *basecoat* presentes na Tabela 5. As formulações das lacas intermédia e de *topcoat* são as mesmas utilizadas na Parte 1 e 2.

Tabela 5: Formulações de *basecoat* de base aquosa utilizadas na Parte 3 do trabalho experimental

Formulação de <i>basecoats</i> aquosos		LBC13	LBC14	LBC15	LBC16
15700344	DPU_A1	100	100	100	100
15950051	Espessante_1	0,4	0,6	0,8	0,2
15978004	Agente Nivelador_1	3	3	3	6
15960059	Reticulante_A	4	4	4	4

Depois da preparação das lacas é necessário filtrá-las para que se evite uma lacagem com poeiras e sujidades. O filtro utilizado designa-se por Tela *MESH* 62.64 W 2,33M Branca. Após as lacas estarem prontas procede-se então, à análise das formulações e posterior lacagem destas no substrato.

3.1 Análise das Formulações

3.1.1 Tensão Superficial

Numa primeira fase as formulações das lacas foram analisadas através da determinação da tensão superficial destas. Para tal, utilizou-se um equipamento designado como tensiómetro, tendo por base o método de pressão de bolha. Este equipamento emprega dois capilares, com orifícios de diâmetro diferentes (um preto e um cinza), através dos quais é bombeado um gás inerte. Estes capilares são imersos no líquido a analisar e uma fonte pressurizada deste gás dá forma a bolhas no líquido e a pressão diferencial das bolhas é medida e igualada à tensão superficial do líquido.

A utilização de dois capilares com orifícios de diâmetros diferentes elimina a interferência de componentes hidrostáticos, que o tensiómetro com apenas um capilar não conseguia eliminar. O capilar de maior diâmetro mede o efeito da profundidade de imersão (elimina componentes hidrostáticos) e o valor da pressão máxima da bolha do capilar menor é a tensão superficial.

No presente trabalho usou-se o tensiómetro da marca *SITA Messtechnik GmbH*, modelo *science line t60*. Este equipamento está ilustrado na Figura 11.



Figura 11: Tensiómetro.

3.2 Lacagem

3.2.1 Aplicação

A aplicação da laca no artigo é o passo mais importante de todo o processo de lacagem. Nesta etapa, apenas se aplicou as formulações de base aquosa, pois o interesse deste trabalho é verificar o comportamento da laca de base aquosa e a influência dos componentes adicionados a esta no substrato. Para tal, recorreu-se ao equipamento da Figura 12 a). O fabricante deste aparelho é *Werner Mathis AG* e usou-se um total de três cilindros de lacagem com geometrias diferentes. Ou seja, para a aplicação da camada de *basecoat* usou-se um cilindro do tipo *Mesh 40*, com geometria idêntica à Figura 12 b), com gramagem de 12 g/m^2 ; para a aplicação da camada intermédia de acabamento utilizou-se um cilindro do tipo *GTT XXL*, com geometria idêntica à Figura 12 c), com gramagem de 12 g/m^2 ; e a camada de *topcoat* foi aplicada com um cilindro do tipo *70 Linhas*, de geometria idêntica à Figura 12 d), e com gramagem de 9 g/m^2 . A gramagem aplicada não foi sempre igual em todas as camadas, porque no caso da camada de *topcoat*, viu-se que era o suficiente para se ter robustez do acabamento. O facto de se usar cilindros distintos é para que se cruzem geometrias diferentes, de forma a garantir que todas as zonas do substrato fiquem lacadas e evitar que possíveis defeitos fiquem ao descoberto.

A laca é colocada no recipiente que se encontra por baixo do cilindro cinzento e o TPO passa entre o contra cilindro (cilindro verde) e o cilindro de aplicação (cilindro cinzento). O cilindro cinzento é responsável por promover a transferência da laca do recipiente para o TPO.

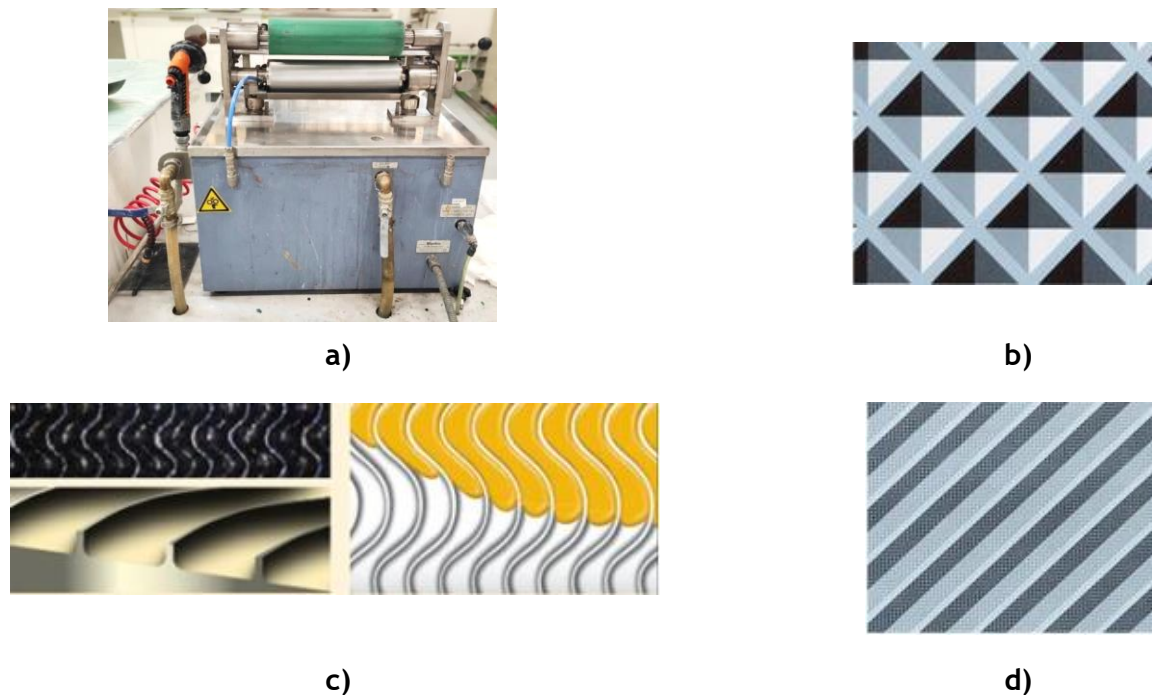


Figura 12: a) Equipamento de lacagem a nível laboratorial; b) Geometria *Mesh*; c) Geometria GTT; d) Geometria Linhas.

A lacagem da **Parte 1** do trabalho dividiu-se em duas fases:

1ª Fase: aplicou-se diferentes lacas de *basecoat* no direito do substrato (D1), mencionadas na Tabela 6, dando origem, assim, a sete amostras indicadas nesta mesma tabela.

Tabela 6: Designação atribuída para a lacagem das formulações de *basecoat de base aquosa*, da Parte 1 do trabalho experimental

	REF - D1	V1 - D1	V2 - D1	V3 - D1	V4 - D1	V5 - D1	V6 - D1
D1 (<i>basecoat</i>)	L5265	LBC1	LBC2	LBC3	LBC4	LBC5	LBC6

2ª Fase: aplicou-se as três camadas de laca, *basecoat*, intermédia e *topcoat* no direito do artigo (D1+D2+D3), tal como mostrado na Tabela 7, dando origem, assim, a mais sete versões mencionadas na tabela.

Tabela 7: Designação atribuída para a aplicação das 3 camadas de laca, na Parte 1 do trabalho experimental

	REF	V1	V2	V3	V4	V5	V6
D1 (<i>basecoat</i>)	L5265	LBC1	LBC2	LBC3	LBC4	LBC5	LBC6
D2 (intermédia)	L5266	L5266	L5266	L5266	L5266	L5266	L5266
D3 (<i>topcoat</i>)	L5297	L5297	L5297	L5297	L5297	L5297	L5297

Tal como na Parte 1, a lacagem da **Parte 2** também se dividiu em duas fases, dando assim origem às 3^a e 4^a fases:

3^a Fase: aplicou-se diferentes lacas de *basecoat* no direito do substrato (D1), mencionadas na Tabela 8, dando origem, assim, a cinco amostras indicadas nesta mesma tabela.

Tabela 8: Designação atribuída para a lacagem das formulações de *basecoat* de base aquosa, da Parte 2 do trabalho experimental

	V7 - D1	V8 - D1	V9 - D1	V10 - D1	V11 - D1
D1 (<i>basecoat</i>)	LBC7	LBC8	LBC9	LBC10	LBC12

4^a Fase: aplicou-se as três camadas de laca, *basecoat*, intermédia e *topcoat* no direito do artigo (D1+D2+D3), tal como mostrado na Tabela 9, dando origem, assim, a mais cinco versões mencionadas na tabela.

Tabela 9: Designação atribuída para a aplicação das 3 camadas de laca, na Parte 2 do trabalho experimental

	V7	V8	V9	V10	V11
D1 (<i>basecoat</i>)	LBC7	LBC8	LBC9	LBC10	LBC12
D2 (intermédia)	L5266	L5266	L5266	L5266	L5266
D3 (<i>topcoat</i>)	L5297	L5297	L5297	L5297	L5297

Na **Parte 3**, a lacagem também se dividiu em duas fases, 5^a e 6^a fases:

5^a Fase: aplicou-se diferentes lacas de *basecoat* no direito do substrato (D1), mencionadas na Tabela 10, dando origem, assim, a quatro amostras indicadas nesta mesma tabela.

Tabela 10: Designação atribuída para a lacagem das formulações de *basecoat* de base aquosa, da Parte 3 do trabalho experimental

	V12 - D1	V13 - D1	V14 - D1	V15 - D1
D1 (<i>basecoat</i>)	LBC13	LBC14	LBC15	LBC16

6^a Fase: aplicou-se as três camadas de laca, *basecoat*, intermédia e *topcoat* no direito do artigo (D1+D2+D3), tal como mostrado na Tabela 11, dando origem, assim, a mais quatro versões mencionadas na tabela.

Tabela 11: Designação atribuída para a aplicação das 3 camadas de laca, na Parte 3 do trabalho experimental

	V12	V13	V14	V15
D1 (<i>basecoat</i>)	LBC13	LBC14	LBC15	LBC16
D2 (intermédia)	L5266	L5266	L5266	L5266
D3 (<i>topcoat</i>)	L5297	L5297	L5297	L5297

3.2.2 Secagem

Após a aplicação de cada uma das camadas no substrato este é seco numa estufa. A estufa laboratorial presente na TMG Automotive está representada na Figura 13. O fabricante é *Werner Mathis AG, Textilmaschinen - Laborapparate*.



Figura 13: Estufa à escala laboratorial.

O TPO insere-se na gaveta e a temperatura de secagem é controlada no painel que se encontra no cano superior direito. As lacas aquosas são secas a uma temperatura de, aproximadamente, 120 °C, só que as lacas *basecoat* e intermédia secam durante 15 segundos e a *topcoat* durante 40 segundos.

3.3 Caracterização da Lacagem

3.3.1 Análise à Lupa

O equipamento usado para a análise da lacagem das amostras foi a Lupa *Olympus SZ61* + Câmara *SC50*, idêntico ao da Figura 14. O programa utilizado foi o *Olympus Stream Basic*.



Figura 14: Lupa *Olympus SZ61* equipada com Câmara *SC50*.

3.3.2 Moldabilidade

No laboratório da TMG Automotive a moldagem ocorre por vácuo no equipamento presente na Figura 15, do fabricante *Formech*. O molde, que permite que as amostras fiquem com o aspeto ilustrado na Figura 16, está colocado na parte central deste equipamento e possuiu diversos gravados.

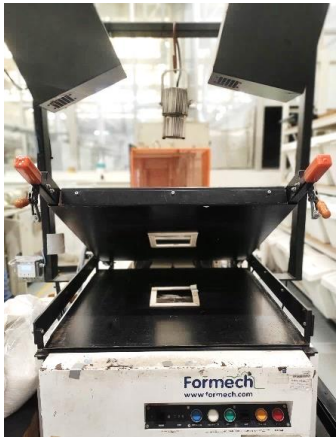


Figura 15: Equipamento de moldagem do laboratório, da empresa TMG Automotive.

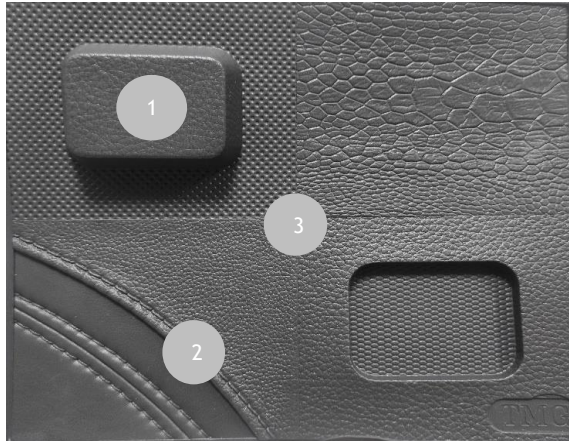


Figura 16: Estrutura das amostras moldadas. Zona 1: Maior estiramento - “copo”; Zona 2: Costura; Zona 3: Menor estiramento - flat.

Com este teste é possível ver como o acabamento se comporta em zonas críticas da Figura 16, nomeadamente na zona 1, em que existe um grande estiramento da laca, na zona 2 em que as amostras são cosidas uma sobre a outra e, na zona 3, onde existe um menor estiramento. Assim, é possível classificar os modelos numa ordem crescente desde o que reagiu pior à moldagem até ao que reagiu melhor.

3.3.3 Brilho

O brilho é uma propriedade ótica, baseada na interação entre a luz e as propriedades físicas de uma superfície. No fundo, o brilho dá-nos a capacidade que uma superfície tem em refletir a luz. O brilho de uma superfície é afetado por vários fatores, tais como: o ângulo de incidência da luz, da textura da superfície (rugosidade, quantidade do acabamento aplicado) e do índice de refração do material. Uma superfície lisa reflete uma maior fração da luz do que uma superfície rugosa e, por isso, apresenta maior brilho.

Para determinar o brilho de uma superfície é necessário usar um medidor de brilho, que faz incidir um feixe de luz branca concentrada não polarizada sobre a superfície a analisar, feixe este que depois é recolhido numa lente e é analisado por um fotodetetor, dando o resultado em unidades de brilho (U.B.).

No caso deste trabalho, o equipamento usado foi o *Micro-Tri-Gloss Meter* da marca *BYK*, idêntico ao da Figura 17. Neste equipamento, a medição do brilho pode ser feita com três

ângulos de incidência diferentes, 20°, 60° e 85°. Utiliza-se um ângulo de 20° para medições em superfícies muito brilhantes (U.B.>70), o ângulo de 60° é usado para medições em superfícies meias brilhantes e o ângulo de 85° para superfícies de baixo brilho (U.B.<10). No caso deste trabalho experimental, o brilho foi medido a 60°.



Figura 17: Equipamento de medição de brilho universal.

3.3.4 Resistência Química ao Etanol

O ensaio da resistência química ao manchado de etanol corresponde a um processo de fricção. Neste trabalho utilizou-se 0,5 ml de Etanol com concentração de 96% v/v que foi colocado num algodão 5/5 cm (L/C) e este foi friccionado durante 10 ciclos no TPO lacado, a uma força de 9 N. O objetivo deste teste é verificar a influência que essa fricção tem no acabamento aplicado. Este ensaio decorreu no equipamento da Figura 18 da *Crockmaster, Colour Fastness to Rubbing*.



Figura 18: Equipamento de realização do teste do manchado de etanol.

A classificação das amostras ao manchado de etanol é feita numa escala de 1 a 5, tal como mostrado na Tabela 12.

Tabela 12: Escala para a classificação das amostras ao manchado de etanol

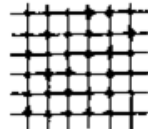
Escala	Características
1	O etanol arranca parte da laca.
2	Bastantes zonas manchadas pelo etanol.
3	Algumas zonas manchadas pelo etanol.
4	Muito poucas zonas, quase nenhuma, manchadas pelo etanol.
5	Nenhuma zona manchada pelo etanol.

3.3.5 Teste de Adesão

A avaliação da adesão de acabamentos em substratos pode ser efetuada por vários ensaios específicos. Um deles, e o mais usado na indústria, é o método da quadrícula de acordo com a norma NP 1903 Tintas e vernizes, que é um teste rápido e simples de ser executado. A superfície a analisar é limpa com uma escova e depois efetua-se um conjunto de seis cortes utilizando um instrumento cortante com o espaçamento adequado entre cada corte, conforme se trate de substratos duros ou macios (2 mm neste caso). Os cortes devem ser feitos com uma velocidade constante e devem penetrar até ao substrato. Aplica-se a fita-cola e retira-se com um único movimento. Por último, avalia-se o aspeto da quadrícula em termos da quantidade de destacamento de acabamento do substrato.

Para a classificação do comportamento do acabamento no substrato são atribuídas letras, sendo que A e B representam uma classificação “OK” para o acabamento e as restantes letras uma classificação “NÃO OK”. Esta classificação resume-se a comparar o resultado obtido com os padrões presentes na Tabela 13.

Tabela 13: Escala para classificar as amostras no teste de adesão

A	As bordas da rede são perfeitamente lisas: nenhum dos quadrados sofreu modificação	-
B	Descolagem de pequenas quantidades de acabamento nas interseções dos quadrados, que afetou cerca de 5% da porção da rede.	
C	O acabamento descolou ao longo das bordas e/ou nas interseções dos quadrados e afetou significativamente mais do que 5% e até 15% da porção da rede.	
D	O acabamento saiu em parte ou no todo em faixas longas ao longo das bordas dos quadrados e/ou em parte ou no todo em vários pontos das linhas da rede. Uma área de 15% a 35% foi afetada.	
E	O acabamento soltou-se em faixas largas ao longo das bordas dos quadrados e/ou alguns quadrados soltaram-se todos ou em parte. Uma área de 35% até cerca de 65% foi afetada.	
>E	Todos os graus de fragmentação que não podem ser classificados de acordo com “E”.	-

3.4 Energia Livre de Superfície

A molhabilidade de um produto de acabamento num substrato é possível concluir a partir da medição de ângulos de contacto. Para tal, é necessário o uso de três líquidos-padrão de forma a conferir uma maior precisão ao resultado. Uma vez que se está a considerar que a superfície em estudo terá uma componente polar e outra dispersiva, usou-se um líquido-padrão totalmente dispersivo, o n-Hexadecano, outro maioritariamente polar, a água, e um terceiro com propriedades intermédias, o etileno glicol. Na Tabela 14 estão presentes as tensões superficiais totais, a tensão superficial da componente dispersiva e a tensão superficial da componente polar para três líquidos de referência.

Tabela 14: Tensão superficiais para os líquidos-padrão usados

	γ_{LV} (mN/m)	γ_{LV}^d (mN/m)	γ_{LV}^p (mN/m)
Água	72,6	21,6	51,0
Etileno Glicol	48,3	29,3	19,0
n-Hexadecano	27,6	27,6	0

A medição dos ângulos de contacto dos líquidos-padrão foi feita no equipamento representado na Figura 19 que é um *Optical Contact Angle System OCA 20*, e o *software* utilizado foi o *SCA20*, ambos da *Dataphysics*. Este equipamento dispensa uma gota de líquido através de uma seringa na superfície a testar, tendo o operador que apenas regular a distância entre a superfície e a seringa. Aquando da dispensa da gota é iniciada a gravação da forma da gota a cada segundo e, simultaneamente, a medição automática do ângulo de contacto em cada instante. A medição dos ângulos de contacto foi efetuada de acordo com o método da gota séssil, que se baseia na deposição de uma gota sob o substrato. Para tal, usou-se uma seringa do tipo *Hamilton* de 500 μL .

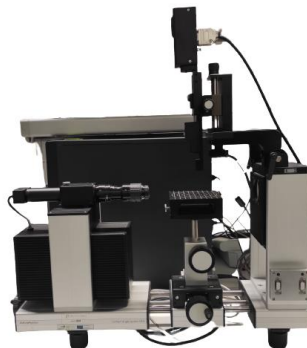


Figura 19: Equipamento de medição de ângulos de contacto.

4 Resultados e Discussão

4.1 Parte 1

4.1.1 Tensão superficial das lacas

O estudo iniciou-se com a medição das tensões superficiais das formulações de *basecoat* quer de base solvente, quer de base aquosa. De realçar que apenas se estudou a tensão superficial das formulações de *basecoat*, pois estas são as que estão em contacto direto com o substrato, sendo o principal foco de interesse para testar a adesão. Os resultados estão expostos na Tabela 15.

Tabela 15: Tensão superficial das formulações de *basecoats* de base solvente e aquosa, da Parte 1

<i>Basecoat</i> de base solvente				L7750			
Temperatura (°C)				20,1			
Tensão superficial (mN/m)				30,7			
<i>Basecoats</i> de base aquosa	L5265	LBC1	LBC2	LBC3	LBC4	LBC5	LBC6
Temperatura (°C)	21,6	20,6	22,0	20,8	22,6	20,7	21,0
Tensão superficial (mN/m)	40,8	26,2	25,0	25,2	27,5	31,0	28,8
Redução da Tensão superficial (%)		55,6	63,3	61,7	48,3	31,6	41,7

Apesar do principal objetivo deste trabalho ser a aplicação de acabamentos de base aquosa no TPO, é interessante comparar, num primeiro ensaio, a tensão superficial da formulação do *basecoat* de base solvente (L7750) com a formulação de *basecoat* de base aquosa (L5265), com o intuito de perceber a dificuldade de adesão e da molhabilidade dos acabamentos de base aquosa no substrato apolar em comparação com os acabamentos de base solvente.

Pela análise da Tabela 15 é possível constatar que a formulação de *basecoat* de base solvente (L7750) apresenta uma menor tensão superficial quando comparada com a formulação de *basecoat* de base aquosa (L5265). Isto advém do facto do acabamento aquoso ter na sua constituição água e, portanto, forças intermoleculares fortes e ligações por pontes de hidrogénio fazem aumentar o trabalho necessário para mover as moléculas para a superfície.

Da Tabela 15 também é possível verificar que a adição de qualquer agente nivelador ao acabamento de base aquosa baixa o valor da sua tensão superficial. Isto deve-se ao facto de os agentes niveladores serem tensioativos e, quando estes são dissolvidos, o trabalho necessário para mover uma molécula de tensioativo para a superfície é menor do que o relativo a uma molécula de água. Assim, a presença do tensioativo diminui a força necessária para criar uma unidade de área de superfície (tensão superficial).

Para além desta conclusão, pode reter-se uma outra. A combinação do Agente Nivelador_1 com o Espessante_1 faz diminuir ligeiramente a tensão superficial da formulação de *basecoat* de base aquosa (LBC2). Como o Espessante_1 é do tipo poliuretano associativo com características tixotrópicas e a combinação deste com um tensioativo, faz com a tensão superficial desta mesma formulação seja a menor de todas as formulações estudadas.

4.1.2 Avaliação Visual Direta

Quando um produto está para venda, o impacto que o aspeto visual desse produto tem nos clientes é o primeiro fator que estes têm em conta. Assim sendo, o aspeto visual da lacagem nas amostras por observação direta é um dos pontos mais importantes, quando o objetivo é a venda destes produtos a um determinado cliente. Neste sentido, o primeiro teste a realizar às amostras lacadas é o aspeto que “a olho nu” estas apresentam.

Na produção de um acabamento, deve ter-se em consideração que a viscosidade deste deve ser suficientemente alta para não escorrer do substrato, e ao mesmo tempo, suficientemente baixa para que seja fácil de aplicar.

O principal defeito observado é o aspeto escorrido e permite, assim, classificar as amostras por ordem crescente, desde a que apresenta pior aspeto (onde se evidencia mais o aspeto escorrido) até à que apresenta um aspeto relativamente melhor. Desta forma, é possível classificar as amostras tendo como critério o aspeto destas, por observação direta. Na 1ª fase de lacagem, a amostra REF-D1 foi a que obteve o pior aspeto de lacagem e a amostra V2-D1 o melhor aspeto, todas as outras amostras tiveram uma classificação intermédia. Na 2ª fase de lacagem, a amostra REF foi a que obteve o pior aspeto de lacagem e a amostra V2 o melhor, todas as outras amostras tiveram uma classificação intermédia. As imagens que comprovam esta classificação encontram-se sumariadas no Anexo C.

Na generalidade das amostras estudadas, o aspeto escorrido do acabamento de base aquosa é bastante notório. No entanto, este problema é ainda mais visível só com a aplicação da camada de *basecoat*, uma vez que a aplicação das restantes duas camadas (intermédia e *topcoat*) acabam por esconder este problema.

O aditivo presente na formulação LBC2 (aplicada nas amostras V2-D1 e V2) designado como Espessante_1 é um espessante de poliuretano associativo, que para além de fornecer espessamento, atua como agente tixotrópico, isto é, a viscosidade diminui à medida que se aplicam taxas de corte elevadas, e na fase de aplicação do produto permite que viscosidade baixe facilitando assim o espalhamento e a aplicação. Este comportamento do aditivo na amostra LBC2 é visível na Figura C-5 e Figura C-6 do Anexo C, pois o aspeto escorrido não foi

tão evidente como nas restantes amostras, daí ter a melhor classificação de todas as amostras estudadas nesta Parte 1.

4.1.3 Microscopia Ótica

Cada uma das amostras lacadas foram analisadas à lupa com duas ampliações diferentes: 2x e 4,5x. Na análise dos resultados obtidos pela lupa é possível ver que não é só uma questão do aspeto escorrido, mas que existem zonas onde realmente o acabamento não cobre o substrato na sua totalidade. Ou seja, são visíveis zonas mais escuras (pretas) e zonas mais claras (brancas). As zonas escuras correspondem a falhas de laca no substrato e os pontos brancos são zonas de poeiras e sujidades. Isto está ilustrado na Figura 20.

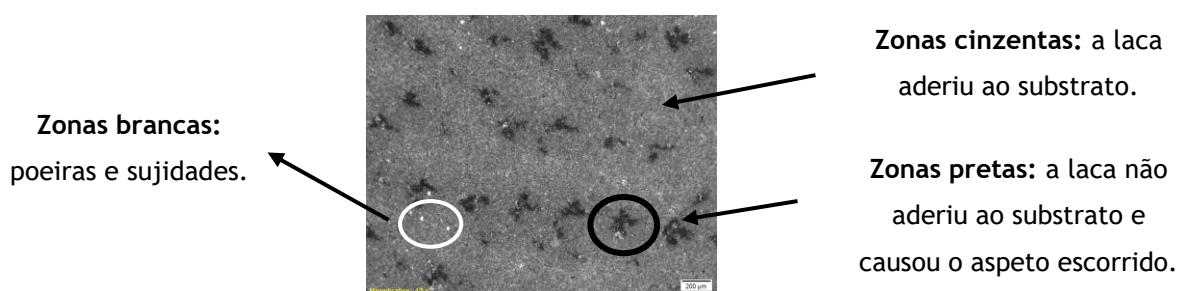


Figura 20: Ilustração da lacagem das formulações no TPO, recorrendo à lupa.

Desta forma, também foi possível classificar a lacagem à lupa e, na 1ª fase de lacagem, a amostra REF-D1 foi a que obteve o pior aspeto de lacagem e a amostra V2-D1 o melhor, todas as outras amostras tiveram uma classificação intermédia. Na 2ª fase de lacagem, a amostra REF foi a que obteve o pior aspeto de lacagem e a amostra V2 o melhor aspeto, todas as outras amostras tiveram uma lacagem com classificação intermédia. As imagens que comprovam esta classificação encontram-se sumariadas no Anexo D.

A amostra REF-D1, à qual não se adicionou qualquer tensioativo, é possível verificar que as zonas de falha de laca são bastantes, e que mesmo aplicadas as três camadas de laca (amostra REF) ainda são visíveis bastantes falhas. As restantes amostras apresentam melhoras a nível das falhas de laca.

No entanto, como já se referiu, existe uma amostra da 1ª fase de lacagem com a melhor classificação em comparação com as restantes amostras, a V2-D1. Isto vem comprovar o resultado anterior, da avaliação do aspeto visual direto, pois amostras onde o aspeto escorrido é menos evidente, também são amostras que apresentam menos zonas de falhas de acabamento.

Ao nível da aplicação das três camadas de laca, a 2ª fase de lacagem, a amostra V2 também apresenta um aspeto bastante melhor que as restantes, pois se a camada de *basecoat* apresenta um bom aspeto, as restantes camadas vão ainda encobrir as pequenas falhas existentes.

4.1.4 Moldação

As amostras lacadas foram moldadas pelo equipamento de moldagem do laboratório. Podem-se classificar as amostras moldadas, desde a que reagiu pior à moldagem até à melhor, sendo que as intermédias apresentam um aspeto semelhante. Desta forma, foi possível classificar a moldagem e, na 1ª fase de lacagem, a amostra V6-D1 foi a que reagiu pior à moldagem e a amostra V2-D1 a que reagiu melhor, todas as outras amostras tiveram uma classificação intermédia. Na 2ª fase de lacagem, a amostra V1 foi a que reagiu pior à moldagem e a amostra V2 a que reagiu melhor, todas as outras amostras tiveram uma classificação intermédia.

A amostra V2-D1 é a que apresenta a melhor classificação em relação à moldagem, pois apresenta um comportamento mais homogéneo, mais mate, sem grandes falhas visíveis, nomeadamente na zona de maior estiramento, zona 1 da Figura 16. Isto está de acordo com o aspeto observado tanto a “olho nu” como na lupa logo após a lacagem, pois esta amostra também é a que apresenta um aspeto melhor, quando comparada com as restantes.

No que toca à 2ª fase de lacagem, a amostra V2 também é a que se destaca de todas as outras, ou seja, apresenta um bom aspeto em todas as zonas da moldagem.

As amostras mais críticas, isto é, com falhas bastante visíveis nas zonas críticas, são as amostras V6-D1, V1, daí terem a pior classificação no que toca à moldagem. Para além de falhas de laca visíveis, é possível ver nestas amostras o aspeto de “laca escorrida”.

4.1.5 Brilho

O brilho de todas as amostras lacadas foi testado e os resultados estão expostos na Tabela 16.

Tabela 16: Resultados para brilho de todas as amostras lacadas, na Parte 1

Amostras	REF - D1	V1 - D1	V2 - D1	V3 - D1	V4 - D1	V5 - D1	V6 - D1
Brilho (U.B.)	4,2	4,3	2,7	3,7	3,9	4,2	4,7

Amostras	REF	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Brilho (U.B.)	3,1	3,2	3,1	3,0	3,1	3,1	3,0

Um dos objetivos é que as amostras lacadas tenham um brilho baixo e quanto mais próximo de zero melhor. O menor brilho conseguido, pela análise da Tabela 16, foi de 2,7 U.B. com a amostra V2-D1.

O facto de a lacagem no substrato apresentar um aspeto heterógeno, isto é, apresentar zonas de falha de laca no substrato, faz com que quantidade de luz refletida seja diferente e,

consequentemente, existam variações na medição do brilho. Assim, o brilho pode estar a ser medido nas zonas de falhas de laca, correspondendo ao brilho do próprio TPO, que é um substrato relativamente brilhante, ou o brilho pode estar a ser medido nas zonas onde o acabamento aderiu ao substrato. Como a amostra V2-D1 apresentava um número bastante menor de falhas de laca, tornando assim o acabamento mais homogéneo lacado na 1ª fase, o brilho medido na superfície é consequentemente menor, em comparação com o brilho das restantes amostras.

No entanto, a amostra V2 apresentou um brilho mais elevado que a amostra V2-D1, o que não foi consistente com as restantes amostras, pois da 1ª fase de lacagem para a 2ª fase de lacagem apresentavam sempre uma ligeira diminuição do brilho. Isto ocorreu porque o brilho final das amostras não é dado pela camada de laca mais profunda (*basecoat*), mas sim pelas camadas de laca mais superficiais (intermédia e *topcoat*). Visto que as formulações da laca intermédia e de *topcoat* foram as mesmas em todas as lacagens, o brilho da amostra V2 aproximou-se da gama de valores das restantes amostras da 2ª fase.

4.1.6 Brilho após moldação

Para além da medição do brilho nas amostras de TPO lacadas, também foi possível medir o brilho nas amostras moldadas. Esta medição foi realizada em duas zonas: na zona 1 da Figura 16, zona de maior estiramento da amostra, e na zona 3 da mesma figura, zona de menor estiramento da amostra. Os resultados obtidos para a medição do brilho nestas duas zonas das amostras moldadas estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Resultados para brilho de todas as amostras moldadas, na Parte 1

Amostras	REF - D1	V1 - D1	V2 - D1	V3 - D1	V4 - D1	V5 - D1	V6 - D1
Brilho na zona MAIS estirada (U.B.)	2,8	1,6	2,0	2,1	2,4	2,3	1,8
Brilho na zona MENOS estirada (U.B.)	1,9	1,5	1,9	1,8	1,7	1,9	1,7
Amostras	REF	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Brilho na zona MAIS estirada (U.B.)	1,1	1,0	0,7	1,0	0,9	0,8	0,8
Brilho na zona MENOS estirada (U.B.)	1,2	1,1	0,9	1,2	1,3	1,0	1,2

Pela análise dos resultados do brilho das amostras moldadas, mas apenas com a formulação de *basecoat* (1ª fase de lacagem), presentes na Tabela 17, é possível concluir que, mesmo depois de moldadas, as amostras de TPO com mais falhas de laca (maior

heterogeneidade na superfície) apresentam valores mais elevados de brilho e amostras com menos falhas de laca (menor heterogeneidade na superfície) apresentam valores mais baixos de brilho. Ou seja, a amostra V2-D1, que apresentava menos zonas de falha de acabamento, continua a ser a amostra com o menor valor de brilho, mesmo depois de moldada.

Entre as duas zonas da moldação (a zona mais estirada e a zona menos estirada) é possível ver que o brilho é mais elevado na zona mais estirada. Isto porque, o brilho da laca também é sensível ao estiramento e, pode-se, por vezes, estar a medir o brilho da camada de *basecoat* quando aplicadas as 3 camadas, não havendo, assim, as camadas de laca responsáveis pelo aspeto mate. Na zona menos estirada não existe este problema, o que é comprovado pelo facto de os valores de brilho na aplicação das três camadas serem semelhantes entre si, e, portanto, corresponderem aos valores de brilho das camadas superficiais aplicadas (intermédia e *topcoat*).

4.1.7 Resistência química ao etanol

Todas as amostras de TPO lacadas apresentaram bastante reação ao etanol. A classificação das amostras está na Tabela 18 e as imagens que comprovam esta classificação estão no Anexo E.

Tabela 18: Classificação das amostras lacadas, na Parte 1, ao manchado de etanol

Amostras	REF - D1	V1 - D1	V2 - D1	V3 - D1	V4 - D1	V5 - D1	V6 - D1
Classificação ao manchado de etanol	1	1 / 2	1	1	1 / 2	1 / 2	2 / 3

Amostras	REF	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Classificação ao manchado de etanol	2	1 / 2	1	1	1	1 / 2	1 / 2

De uma forma geral, constata-se pela Tabela 18 que todas as amostras foram afetadas pela passagem do etanol, uma vez que nenhuma teve classificação ótima, de 4 / 5.

As amostras lacadas na 1ª fase quando sujeitas ao solvente etanol apresentam uma diferença de brilho, como se pode comprovar pela análise das figuras do Anexo E. Esta diferença de brilho, visível pela passagem do etanol, corresponde a zonas onde a camada de *basecoat* foi arrancada e o brilho medido corresponde ao brilho do substrato TPO.

No entanto, é possível constatar que as amostras lacadas na 2ª fase, que contêm as três camadas de acabamento, apresentam um aspeto visível pior, que as amostras lacadas na 1ª fase. Isto deve-se ao facto de, quando se esfrega o solvente etanol nas amostras, este conseguir

arrancar, nos pontos de fragilidade, partes do acabamento aplicado, que são zonas mais esbranquiçadas das figuras da 2ª fase de lacagem, presentes no Anexo E. Nestas imagens também é possível ver zonas de diferenças de brilho que correspondem a zonas onde o etanol arrancou a laca aplicada responsável pelo aspeto mate (camada intermédia e *topcoat*).

4.1.8 Resistência química ao etanol após moldação

Após a moldação das amostras de TPO lacadas, realizou-se novamente o ensaio da resistência química com o solvente etanol. Este ensaio foi feito na zona de menor estiramento do molde, zona 3 da Figura 16. Os resultados encontram-se sumariados na Tabela 19 e as imagens que comprovam esta classificação estão presentes no Anexo F.

Tabela 19: Classificação das amostras moldadas, na Parte 1, ao manchado de etanol

Amostras	REF - D1	V1 - D1	V2 - D1	V3 - D1	V4 - D1	V5 - D1	V6 - D1
Classificação ao manchado de etanol	2	2 / 3	2	2 / 3	2 / 3	2	2
Amostras	REF	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Classificação ao manchado de etanol	2	2 / 3	1	1	2	2 / 3	2

O resultado obtido para a resistência química das amostras moldadas à passagem com o etanol não permite tirar nenhuma conclusão, pois a resistência ao etanol melhorou em relação a algumas amostras apenas lacadas com a camada de *basecoat*, mas piorou em relação a outras amostras. No entanto, todos os resultados obtidos são pouco favoráveis. Problemas como a adesão da camada de *basecoat* a este substrato em concreto ou problemas de adesão entre as próprias camadas do acabamento podem estar na origem destes resultados.

4.1.9 Adesão da Laca

Os resultados obtidos para as amostras estão na Tabela 20.

Tabela 20: Classificação quanto à adesão das amostras de TPO lacadas, na Parte 1

Amostras	REF - D1	V1 - D1	V2 - D1	V3 - D1	V4 - D1	V5 - D1	V6 - D1
Classificação da adesão	A	B	A	A	A	A	B
Amostras	REF	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Classificação da adesão	A	A	A	A	A	A	A

Pelos resultados da Tabela 20 todas as amostras apresentam uma classificação “OK”. No entanto, amostra V1-D1, representada na Figura 21, e a amostra V6-D1 apresentam uma

classificação B, pois é visível a descolagem de pequenas quantidades de acabamento nas bordas dos quadrados. Ao contrário das restantes amostras, como a V5, representada na Figura 22, que não apresenta qualquer descolagem de laca, daí a classificação A.

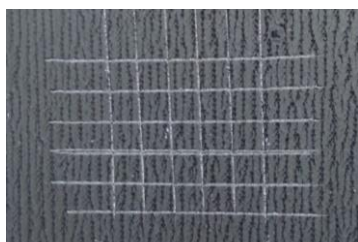


Figura 21: Amostra V1 - D1 com classificação B no teste de adesão.



Figura 22: Amostra V5 com classificação A no teste de adesão.

4.1.10 Energia Livre de Superfície do TPO

A partir da medição dos ângulos de contacto foi possível determinar a energia livre de superfície para o substrato utilizado em todo este trabalho, o TPO.

Os ângulos de contacto dos líquidos-padrão obtidos foram: para a água obteve-se o valor de 60,9°, para o etileno glicol obteve-se o valor de 40,2° e, por último, para o n-hexadecano, obteve-se o valor de 4,66°.

Depois de conhecido o ângulo contacto e de retratar os respetivos pontos num gráfico, averiguam-se o respetivo declive e a ordenada na origem desses pontos. Desta forma, e a partir da Equação 10, calculam-se as componentes polar e dispersiva da energia livre de superfície usando o método OWRK. Os resultados estão expostos na Tabela 21.

Tabela 21: Valores de energia de livre de superfície para o substrato TPO

γ_{SV} (mJ/m ²)	γ_{SV}^d (mJ/m ²)	γ_{SV}^p (mJ/m ²)
42,2	25,1	17,1

Assim, pela Tabela 21 é possível perceber que o substrato em estudo tem uma componente dispersiva maior que a componente polar, tornando-se, assim, um substrato com pouca afinidade com água (apolar).

4.1.11 Molhabilidade

Comparando os valores das tensões superficiais obtidas para os acabamentos com o valor da energia livre de superfície do TPO, determinada no ponto anterior, é possível concluir se estes acabamentos vão obter uma boa ou má molhabilidade. Ou seja, existe uma boa molhabilidade do acabamento no substrato se a tensão superficial do acabamento (laca) for inferior à energia livre de superfície do TPO e, quanto maior for essa diferença, melhor será a

folhagem por espalhamento. Se a tensão superficial do acabamento for superior à energia livre de superfície do substrato e, quanto maior a diferença, pior será a molhabilidade.

A maior parte dos acabamentos de *basecoat* de base aquosa estudados nesta Parte 1 apresentam tensão superficiais inferiores à energia livre de superfície do TPO, ou seja, estes acabamentos têm a propriedade de molharem o substrato. A única amostra que não molha o substrato é, precisamente, a laca de referência de base aquosa (L5265). Isto comprova o facto de que acabamentos que, na sua constituição possuem água, têm uma má molhabilidade em substratos apolares, em comparação com os acabamentos de base solvente.

De realçar, ainda, que quanto maior for a diferença entre a tensão superficial do acabamento e a energia livre de superfície do substrato, melhor é a folhagem por espalhamento. Assim, o acabamento com menor tensão superficial (LBC2) molha melhor o substrato.

4.2 Parte 2

Nesta Parte 2 foram estudadas formulações baseadas nos resultados da Parte 1, pois a amostra que continha o Espessante_1 (LBC2) foi a amostra que teve uma resposta mais positiva em todos os testes. Assim, experimentou-se uma concentração diferente deste mesmo espessante, e, para além disso, testou-se espessantes diferentes, assim como uma nova matéria-prima.

4.2.1 Tensão superficial das lacas

O estudo da Parte 2 deste trabalho experimental começou, tal como na Parte 1, pela medição das tensões superficiais das formulações de *basecoat*. Os resultados estão expostos na Tabela 22.

Tabela 22: Tensão superficial das formulações de *basecoats* de base aquosa, da Parte 2

<i>Basecoats</i> de base aquosa	L5265	LBC7	LBC8	LBC9	LBC10
Temperatura (°C)	21,6	23,2	23,4	23,5	23,2
Tensão superficial (mN/m)	40,8	28,1	25,9	50,9	52,7
Redução da Tensão superficial em relação à formulação L5265 (%)		45,3	57,8	-24,7	-29,2

<i>Basecoats</i> de base aquosa	LBC11	LBC12
Temperatura (°C)	23,4	23,3
Tensão superficial (mN/m)	41,2	25,0
Redução da Tensão superficial em relação à formulação LBC11 (%)		64,6

Nesta Parte 2 testou-se novas formulações tendo por base a matéria-prima utilizada na Parte 1, ou seja, usando mais uma vez a L5265 como referência. Desta forma, surgem mais quatro versões LBC7, LBC8, LCB9 e LBC9. Para além disso, analisou-se uma outra matéria-prima de forma a perceber a influência que esta apresenta no que toca à adesão e à molhabilidade no TPO. A laca de referência para esta nova matéria-prima é a LBC11.

Analisando os resultados obtidos, presentes na Tabela 22, para a tensão superficial das formulações desta Parte 2 é possível constatar que, no que toca à matéria-prima da Parte 1, a LBC8 é a que apresenta uma maior redução de tensão superficial. No entanto, recordando a LBC2 da Parte 1, esta continua a ser a laca que apresenta a tensão superficial mais baixa de todas. Na LBC7, em comparação com a LBC2, quintuplicou-se a quantidade de Espessante_1 e os valores de tensão superficial ficaram piores (a LBC2 tem uma tensão superficial de 25,0 mN/m, enquanto a LBC7 tem uma tensão superficial de 28,1 mN/m). Na LCB8, para além de se ter quintuplicado a quantidade de Espessante_1 em relação à LBC2, também se duplicou a quantidade de Agente Nivelador_1. Os valores da tensão superficial pioraram em relação à LBC2, mas não foi uma diferença muito acentuada (a LBC8 apresenta uma tensão superficial de 25,9 mN/m). Ou seja, aumentar a quantidade de agente nivelador talvez seja uma solução para a diminuição da tensão superficial. De realçar, no entanto, que aumentar indefinidamente a quantidade de agente nivelador pode não ser uma solução, pois a tensão superficial só diminui até ao momento em que a concentração deste tensioativo atinge a concentração micelar crítica (c.m.c). Atingido este valor, em vez de se verificar a redução da tensão superficial, esta atinge um patamar e não desce mais, pois a adição continua de tensioativos à água satura o meio e ocorre a formação de micelas.

Analisando ainda as outras duas amostras que utilizam a matéria-prima da Parte 1, a LCB9 e a LCB10, é possível constatar que os valores da tensão superficial, contrariamente ao que se tinha observado até ao momento, aumentaram. Isto deve-se ao facto de nestas formulações não existir nenhum tensioativo, ou seja, nenhum agente nivelador que baixe o valor da tensão superficial da amostra.

No que toca à nova matéria-prima utilizada (DPU_4), é possível ver que a LBC12 apresenta uma redução de tensão superficial acentuada em comparação com a LBC11. Estabelecendo uma comparação da LBC12 com a LBC1, utilizada na Parte 1, em que apenas há alteração da matéria-prima utilizada, é possível verificar que esta nova DPU_4 apresentou uma maior redução de tensão superficial.

4.2.2 Avaliação Visual Direta

Tal como na Parte 1, nesta Parte 2 também se efetuou a avaliação visual direta das amostras. Tendo em conta o aspeto que estas apresentavam, classificaram-se as amostras desde a que apresentava o pior aspeto de lacagem até àquela que apresentava o melhor. Neste sentido, na 3ª fase de lacagem, a amostra V11-D1 foi a que obteve o pior aspeto de lacagem e a amostra V8-D1 o melhor, sendo que todas as outras amostras tiveram uma classificação intermédia. Na 4ª fase de lacagem, a amostra V11 foi a que obteve o pior aspeto de lacagem e a amostra V8 o melhor, tendo todas as outras amostras uma classificação intermédia. As imagens que comprovam esta classificação encontram-se sumariadas no Anexo G.

Pela avaliação visual direta das amostras lacadas é possível concluir que, em todas elas, o principal defeito encontrado continua a ser o aspeto escorrido da laca.

O pior aspeto de lacagem refere-se à V11, pois apenas se utilizou agente nivelador que não evita o aspeto escorrido. As versões em que se utilizou o Espessante_2 e o Espessante_3, V9 e V10, também apresentam um mau aspeto, pois o aspeto de laca escorrida está bastante evidente, o que indica que estes aditivos não tinham características de agentes tixotrópicos.

No que toca à V8, esta não apresentou um aspeto de lacagem ótimo, mas razoável. No entanto, de todas as amostras analisadas nesta Parte 2 conseguiu obter a melhor classificação. De realçar que esta amostra não apresentou um aspeto tão bom como a V2 da Parte 1, tanto a nível do aspeto de laca escorrida como de aspeto mate.

4.2.3 Microscopia Ótica

As amostras lacadas nesta Parte 2 foram também analisadas à lupa com duas objetivas diferentes: uma que amplia 2x e outra que amplia 4,5x. Desta forma, também foi possível classificar a lacagem à lupa e, na 3ª fase de lacagem, a amostra V11-D1 foi a que obteve o pior aspeto de lacagem e a amostra V7-D1 o melhor, todas as outras amostras tiveram uma classificação intermédia. Na 4ª fase de lacagem, a amostra V9 foi a que obteve o pior aspeto de lacagem e a amostra V8 o melhor, todas as outras amostras tiveram uma classificação intermédia. As imagens que comprovam esta classificação encontram-se sumariadas no Anexo H.

Analisando as amostras à lupa é possível comprovar o mau aspeto que, por observação direta, já apresentavam. As zonas pretas (zonas de falha de laca) são bastante evidentes em todas as amostras em que apenas se lacou a camada de *basecoat* (3ª fase de lacagem), o que indica que as formulações estudadas nesta Parte 2, em geral, têm uma má adesão ao substrato onde foram aplicadas (TPO).

No que diz respeito à aplicação das três camadas de acabamento (4ª fase de lacagem), as zonas pretas, ainda que em menor quantidade que na 3ª fase de lacagem, ainda permanecem.

A V8 foi a versão que em termos de lacagem final apresentou, à lupa, um aspeto melhor, apesar de ainda ser mau quando comparado com a V2 da Parte 1. No entanto, ambas têm uma classificação “NÃO OK”, pois apresentam bastantes zonas de falha de laca.

4.2.4 Moldação

As amostras lacadas nesta Parte 2 foram sujeitas ao teste da moldagem e procedeu-se à classificação destas amostras moldadas, tendo também por base o critério do aspeto escorrido em zonas mais lisas e o estiramento da laca nas zonas mais críticas do molde. Desta forma, foi possível classificar a moldagem e, na 3ª fase de lacagem, a amostra V11-D1 foi a que reagiu pior à moldagem e a amostra V8-D1 a que reagiu melhor, todas as outras amostras tiveram uma moldagem com classificação intermédia. Na 4ª fase de lacagem, a amostra V11 foi a que reagiu pior à moldagem e a amostra V9 a que reagiu melhor, sendo que todas as outras amostras tiveram uma classificação intermédia.

A amostra V9 foi a amostra que, na zona mais estirada, não apresentou zona esbranquiçada correspondente a laca visível e o aspeto escorrido também está menos evidente. Todas as outras apresentavam um aspeto pior por observação direta.

4.2.5 Brilho

O brilho de todas as amostras lacadas foi testado e os resultados estão expostos na Tabela 23.

Tabela 23: Resultados para brilho de todas as amostras lacadas, na Parte 2

Amostras	V7 - D1	V8 - D1	V9 - D1	V10 - D1	V11 - D1
Brilho (U.B.)	3,7	3,1	3,8	3,5	3,2

Amostras	V7	V8	V9	V10	V11
Brilho (U.B.)	3,2	3,1	3,2	3,2	3,3

Para as amostras lacadas apenas com a camada de *basecoat* (3ª fase de lacagem) é possível constatar, pela Tabela 23, que existem algumas diferenças para o brilho medido. Uma vez que, estas amostras, quando analisadas à lupa, apresentaram grandes falhas de laca, o brilho medido pode corresponder, mais uma vez, ao brilho do próprio TPO, que é um substrato

relativamente brilhante, em vez de ser o brilho das zonas onde o acabamento efetivamente aderiu ao substrato.

Ao nível da aplicação das três camadas de laca, todas as versões apresentaram um brilho semelhante entre si e semelhante aos resultados obtidos para o brilho da Parte 1 das amostras lacadas. Isto porque, quer as amostras da Parte 1 quer as amostras da Parte 2, foram lacadas com a mesma camada intermédia e a mesma camada de *topcoat* e, assim sendo, os resultados refletem o impacto do brilho nas camadas mais superficiais e não na camada mais profunda (do *basecoat*).

4.2.6 Brilho após moldação

Tal como feito para a Parte 1 deste trabalho, para esta Parte 2 também foi medido o brilho em duas zonas do molde, na zona 1 da Figura 16, zona de maior estiramento da amostra, e na zona 3 da mesma figura, zona de menor estiramento da amostra.

Os resultados obtidos para a medição do brilho nestas duas zonas das amostras moldadas estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24: Resultados para brilho de todas as amostras moldadas, na Parte 2

Amostras	V7 - D1	V8 - D1	V9 - D1	V10 - D1	V11 - D1
Brilho na zona MAIS estirada (U.B.)	2,7	2,1	2,8	2,4	2,3
Brilho na zona MENOS estirada (U.B.)	1,7	1,3	1,6	1,4	1,5
Amostras	V7	V8	V9	V10	V11
Brilho na zona MAIS estirada (U.B.)	1,5	1,5	1,5	1,4	1,6
Brilho na zona MENOS estirada (U.B.)	1,0	1,1	1,2	1,0	1,2

Analisando os valores para o brilho das amostras moldadas, é possível concluir que, à semelhança do que aconteceu com as formulações da Parte 1, valores mais elevados de brilho correspondem às zonas em que se apenas aplicou a camada de *basecoat* (3ª fase de lacagem). Isto deve-se ao facto de, como a lacagem no TPO apresentou muitas zonas de falha de laca, tornando assim a superfície heterogénea, o brilho medido pode não corresponder ao brilho da lacagem, mas sim ao brilho do substrato. Ou seja, a amostra V8-D1, que apresentava menos zonas de falha de acabamento continua a ser a amostra com o menor valor de brilho mesmo depois de moldada.

Em conformidade com os valores obtidos na Parte 1, os valores de brilho das amostras moldadas são inferiores aos valores de brilho das amostras de TPO lacadas. Entre as duas zonas da moldagem (a zona mais estirada e a zona menos estirada) é possível ver que o brilho é mais elevado na zona mais estirada, tal como aconteceu na Parte 1.

4.2.7 Resistência química ao etanol

A classificação obtida para as amostras lacadas à passagem do solvente etanol está na Tabela 25 e as imagens que comprovam esta classificação estão no Anexo I.

Tabela 25: Classificação das amostras lacadas, na Parte 2, ao manchado de etanol

Amostras	V7 - D1	V8 - D1	V9 - D1	V10 - D1	V11 - D1
Classificação ao manchado de etanol	1	1	2 / 3	2 / 3	1

Amostras	V7	V8	V9	V10	V11
Classificação ao manchado de etanol	2	1 / 2	4	4	2

Analisando os resultados da Tabela 25 é possível verificar que, de uma forma geral, nesta Parte 2, as amostras tiveram uma melhor classificação à passagem com o etanol, em comparação com resultados da Parte 1. Por exemplo, as amostras V9 e V10 tiveram uma classificação 4, próxima da classificação excelente no que toca ao teste do manchado de etanol. Isto indica que, o Espessante_2 e o Espessante_3 usados nas amostras V9 e V10, respetivamente, apesar de não terem características de agentes tixotrópicos, apresentam uma melhor reação ao solvente etanol, não permitindo que este danifique as camadas de laca aplicadas no substrato.

No que toca às restantes amostras lacadas nesta Parte 2, estas continuam a ser afetadas pela passagem do etanol, apresentando as diferenças de brilho e as zonas mais esbranquiçadas, tal como acontecia na Parte 1.

4.2.8 Resistência química ao etanol após moldagem

Após a moldagem das amostras de TPO lacadas, realizou-se novamente o ensaio da resistência química com o solvente etanol. Este ensaio foi feito na zona de menor estiramento do molde, zona 3 da Figura 16. Os resultados encontram-se sumariados na Tabela 26 e as imagens que comprovam esta classificação estão presentes no Anexo J.

Tabela 26: Classificação das amostras moldadas, na Parte 2, ao manchado de etanol

Amostras	V7 - D1	V8 - D1	V9 - D1	V10 - D1	V11 - D1
Classificação ao manchado de etanol	3 / 4	3 / 4	3 / 4	3	3

Amostras	V7	V8	V9	V10	V11
Classificação ao manchado de etanol	3	1 / 2	1 / 2	3	3

Pela Tabela 26 observa-se que a resistência química ao etanol é, mais uma vez, inconclusiva no que toca a comparar as amostras lacadas apenas com a camada de *basecoat* (3ª fase de lacagem) com as amostras lacadas com as três camadas de acabamento (4ª fase de lacagem). Por exemplo, no que toca à amostra V8-D1, esta obteve uma classificação de 3 / 4 e, posteriormente, a V8 apenas teve a classificação de 1 / 2. Assim, tal como na Parte 1, problemas de adesão entre as próprias camadas do acabamento podem estar na origem destes resultados.

4.2.9 Adesão da Laca

Os resultados obtidos para as amostras estão na Tabela 27.

Tabela 27: Classificação quanto à adesão das amostras de TPO lacadas, na Parte 2

Amostras	V7 - D1	V8 - D1	V9 - D1	V10 - D1	V11 - D1
Classificação da adesão	A	A	A	A	A

Amostras	V7	V8	V9	V10	V11
Classificação da adesão	A	A	A	A	A

Pelos resultados da Tabela 27 todas as amostras apresentam uma classificação “OK”, pois classificação A pertence ao grupo da classificação “OK”. Desta forma, todas as amostras tiveram um resultado positivo neste teste.

4.2.10 Molhabilidade

Para os acabamentos em estudo nesta Parte 2, as amostras LBC9 e LBC10 apresentam tensões superficiais superiores à energia livre de superfície do TPO. Neste sentido, estes dois acabamentos apresentam uma má molhabilidade no substrato em estudo (TPO). Todos os outros

acabamentos conseguem ter uma boa molhabilidade. No caso das amostras LBC8 e LBC12 estas são as que conseguem ter mais molhabilidade no TPO.

4.3 Parte 3

Partindo dos resultados da Parte 2, verificou-se, mais uma vez, que a amostra que continha o Espessante_1 continuou a ser a amostra que teve uma resposta mais positiva em todos os testes (V8). No entanto, nesta V8 tinha-se quintuplicado a quantidade de espessante utilizando, quando comparado com a V2, e os resultados obtidos foram piores. Assim, nesta Parte 3 estudar-se-á formulações contendo quantidades intermédias de espessantes (entre 0,2 e 1). Uma das formulações desta Parte 3 também contém o dobro do Agente Nivelador_1, em comparação com a V2, de forma a perceber se isto melhorará a adesão e a molhabilidade desta versão.

Assim, esta última parte do trabalho vai se focar na comparação das versões REF (laca de referência), V1 (Espessante_1= 0), V2 (Espessante_1= 0,2), V12 (Espessante_1= 0,4), V13 (Espessante_1= 0,6), V14 (Espessante_1= 0,8) e V7 (Espessante_1= 1). Por último, irá comparar-se a V15 (Espessante_1= 0,2) com a V8 (Espessante_1= 1) mantendo a mesma quantidade do Agente Nivelador_1 (= 6 partes), que é o dobro da quantidade utilizada nas versões anteriores. Como a função do agente espessante é alterar a reologia do acabamento de forma que a sua aplicabilidade no substrato seja a mais apropriada e não altere a tensão superficial dos acabamentos, vão realizar-se todos os testes feitos na Parte 1 e Parte 2 deste trabalho, à exceção da medição da tensão superficial das formulações e do teste de adesão da laca, pois todas as amostras estudadas passaram sempre positivamente neste teste.

4.3.1 Avaliação Visual Direta

Nesta Parte 3, o estudo baseia-se na comparação das versões V2 da Parte 1, da V8 da Parte 2 e das versões novas desta Parte 3.

As melhores amostras lacadas nesta Parte 3 correspondem às amostras V13-D1 e V13, ou seja, nestas duas amostras o aspeto escorrido era menos evidente que nas restantes. No entanto, aumentar a quantidade do Espessante_1 não favoreceu a lacagem no TPO, pois se se comparar o aspeto das V13-D1 e V13, Figura K- 3 e Figura K- 4 presentes no Anexo K, com o aspeto das amostras V2-D1 e V2 que continham este mesmo espessante, mas na quantidade de referência (0,2 partes), Figura C- 5 e Figura C- 6 do Anexo C, constata-se que o aspeto piorou bastante aumentando a quantidade deste aditivo. Assim, a V2 continua a ser a amostra com melhor resultado ao nível da lacagem no substrato estudado.

Outro aspeto verificado com este teste é que a amostra em que se colocou uma quantidade de Espessante_1=1 parte (V7) apresenta um aspeto idêntico à amostra em que não se colocou nenhuma quantidade deste mesmo espessante (V1). Isto evidencia que, ter uma laca demasiado viscosa e ter uma laca demasiado fluída faz com que o aspeto escorrido permaneça e, consequentemente, existam zonas de falha de laca.

4.3.2 Microscopia Ótica

As amostras lacadas nesta Parte 3 foram também analisadas à lupa com duas objetivas diferentes: uma que amplia 2x e outra que amplia 4,5x.

Semelhante ao que se constatou por observação direta, por análise à lupa, também se concluiu que as amostras V13-D1 e V13 são as amostras com melhor aspeto de lacagem, tal como comprovado pelas imagens presentes no Anexo L. Ou seja, nestas duas amostras as zonas de falha de laca são menos visíveis. No entanto, mais uma vez, à lupa verificou-se que as amostras V2-D1 e V2 continuam a ser as que se destacam mais de todas as amostras estudadas.

4.3.3 Brilho

O brilho de todas as amostras em estudo nesta Parte 3 foi testado e os resultados estão expostos na Tabela 28.

Tabela 28: Resultados para brilho de todas as amostras lacadas, na Parte 3

Amostras	V12 - D1	V13 - D1	V14 - D1	V15 - D1
Brilho (U.B.)	3,1	3,5	3,4	3,7

Amostras	V12	V13	V14	V15
Brilho (U.B.)	3,3	3,2	3,2	3,4

O brilho das amostras estudadas nesta Parte 3, tal como observado pela Tabela 28, evidencia que este ainda é relativamente alto e longe do objetivo pretendido, que é um brilho próximo de zero, para que se observe o aspeto mais mate possível. As amostras V12-D1 e V12 continuam a ser as amostras com o brilho mais baixo de todas, 2,7 U.B. e 3,1 U.B., respetivamente.

4.3.4 Brilho após moldação

Para esta Parte 3 também foi medido o brilho das amostras moldadas. Os resultados encontram-se registados na Tabela 29.

Tabela 29: Resultados para brilho de todas as amostras moldadas, na Parte 3

Amostras	V12 - D1	V13 - D1	V14 - D1	V15 - D1
Brilho na zona MAIS estirada (U.B.)	2,6	2,3	2,8	2,5
Brilho na zona MENOS estirada (U.B.)	2,3	2,1	2,2	2,4

Amostras	V12	V13	V14	V15
Brilho na zona MAIS estirada (U.B.)	1,2	1,2	1,3	1,4
Brilho na zona MENOS estirada (U.B.)	1,1	1,1	1,1	1,2

Analisando os resultados para o brilho das amostras moldadas, presentes na Tabela 29, é possível ver que as amostras V13-D1 e V13, que tinham sido as que melhor tinham reagido à lacagem, também foram as amostras que obtiveram um brilho mais baixo, mesmo depois de moldadas. A diferença existente nos valores do brilho da zona mais estirada para a zona menos estirada refere-se ao facto de o brilho também ser sensível ao estiramento da amostra, ou seja, como a laca fica estirada, o feixe de luz branca incidido pelo medidor de brilho atinge, por vezes, a camada de *basecoat* em vez das camadas mais superficiais que são responsáveis pelo aspeto mate (menos brilhante).

4.3.5 Resistência química ao etanol

As amostras lacadas foram sujeitas ao teste da resistência química à passagem com etanol e a classificação obtida está na Tabela 30. As imagens que comprovam esta classificação estão no Anexo M.

Tabela 30: Classificação das amostras lacadas, na Parte 3, ao manchado de etanol

Amostras	V12 - D1	V13 - D1	V14 - D1	V15 - D1
Classificação ao manchado de etanol	1	1	1	1

Amostras	V12	V13	V14	V15
Classificação ao manchado de etanol	1 / 2	2	2	1 / 2

Analisando os resultados da Tabela 30 é possível verificar que, mesmo adicionando quantidades diferentes do Espessante_1, as amostras continuam a não passar no teste da resistência química à passagem do etanol, tendo obtidos as duas piores classificações possíveis (1 / 2).

4.3.6 Resistência química ao etanol após moldagem

À semelhança do que aconteceu na Parte 1 e Parte 2 deste trabalho, nesta Parte 3 as amostras moldadas também foram sujeitas ao teste da passagem do etanol. Os resultados encontram-se sumariados na Tabela 31 e as imagens que comprovam esta classificação estão presentes no Anexo N.

Tabela 31: Classificação das amostras moldadas, na Parte 3, ao manchado de etanol

Amostras	V12 - D1	V13 - D1	V14 - D1	V15 - D1
Classificação ao manchado de etanol	1	3 / 4	3	3 / 4

Amostras	V12	V13	V14	V15
Classificação ao manchado de etanol	1	2	3	3 / 4

Pela Tabela 31 conclui-se que o teste em estudo é, novamente, difícil de ultrapassar e inconclusivo para versões em que a resistência química ao solvente etanol diminui das amostras em que só se aplicou a camada de *basecoat* (5ª fase de lacagem) para as amostras em que se aplicou as três camadas de acabamento (6ª fase de lacagem).

5 Conclusões

Durante a realização do presente trabalho de Dissertação de Mestrado em Engenharia Química foram estudadas diferentes formulações para acabamento de base aquosa (lacas), sendo o principal objetivo melhorar a adesão e a molhabilidade destas no TPO.

Os resultados obtidos através dos diversos testes realizados permitem concluir que os tensioativos reduzem em mais de 50% a tensão superficial de uma laca em relação à referência e, portanto, a sua utilização é pertinente quando se pretende este efeito. Nas formulações em que não se usou tensioativos verificou-se que a tensão superficial aumentou, como foi o caso das LBC9 e LBC10.

A partir da avaliação visual das amostras, quer por observação direta, quer recorrendo à lupa, foi possível concluir que as versões cujas formulações tinham espessantes com propriedades tixotrópicas, como foi o caso do Espessante_1, evidenciaram uma menor ocorrência de escorridos do acabamento. O mesmo não aconteceu utilizando o Espessante_2 e Espessante_3, pois não eram agentes tixotrópicos. No entanto, pelo estudo realizado, verificou-se que, aumentar em demasia a concentração do Espessante_1 nas formulações prejudicava o aspeto, ou seja, em vez de atenuar o aspeto de laca escorrida, este era ainda mais evidente. Neste sentido, a melhor concentração obtida para este aditivo foi 0,2 partes/100 partes.

No que toca à molhabilidade das formulações de *basecoat* de base aquosa no substrato utilizado ao longo de todo o trabalho observa-se que, a LBC2 e a LBC12 são as que apresentam uma melhor folhagem por espalhamento, pois a diferença existente entre as tensões superficiais e a energia livre de superfície do TPO é maior.

No que diz respeito ao teste da resistência química, todas as formulações estudadas neste trabalho são parcialmente atacadas pelo etanol. Este problema, associado ao facto deste solvente conseguir destacar porções de acabamento lacado no substrato, surge, possivelmente, devido a problemas de adesão entre a camada de *basecoat* (que é de base aquosa) e o TPO (substrato apolar) ou problemas de adesão entre as próprias camadas de laca.

Em jeito de conclusão, é possível afirmar que nenhuma amostra estudada cumpriu com sucesso todos os testes realizados, ou seja, todas as amostras têm uma classificação “NÃO OK”.

Como sugestão para trabalhos futuros, seria interessante descobrir qual a concentração micelar crítica do Agente Nivelador_1, para que se possa utilizar este tensioativo nesta concentração, de forma a obter uma maior redução na tensão superficial das lacas. Outra possível sugestão passa por melhorar a superfície do substrato estudado, aplicando outros tipos tratamentos de superfície, como, por exemplo, o tratamento térmico ou por chama.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Para esta Dissertação tinham-se como principais objetivos avaliar a influência de cada aditivo do acabamento na sua tensão superficial e, por consequência, na molhabilidade deste sobre o substrato de TPO. O outro objetivo passava por avaliar a influência da molhabilidade na adesão dos acabamentos aquosos no substrato, através de avaliação de propriedades finais, tais como a resistência química e física em ensaios de fricção com solventes e abrasão, respetivamente. Todos os objetivos propostos foram cumpridos com sucesso.

6.2 Apreciação Final

Estar a realizar o estágio na TMG Automotive foi uma grande oportunidade que surgiu no último semestre do curso, pois tive a sorte de estar rodeada de pessoas muito simpáticas que sempre se dispuseram a ajudar-me.

Outro facto que me estimulou diariamente foi o de estar a estudar algo relacionado com uma área que nunca tinha posto em primeira opção, mas que me surpreendeu pela positiva por ser algo inesperado e, também, pelas pessoas que estavam ao meu lado me motivarem e me desafiarem constantemente.

Daqui levo uma perspetiva bastante positiva do meu primeiro contacto com o meio empresarial.

7 Referências

- [1] R. Sadiku *et al.*, *Polyolefin Fibres - Chapter 15: Automotive components composed of polyolefins*, 2nd ed. South Africa: Copyright, 2017.
- [2] K. Deng *et al.*, “Influence of position and composition on adhesion to injection-molded TPO plaques as model automotive parts,” *Polymer (Guildf)*., vol. 50, no. 21, pp. 5084-5093, 2009.
- [3] J. Fried, *POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY*, Third Edit. United States of America: Prentice Hall, 2000.
- [4] *Ullmann’s Polymers and Plastics, Products and Processes*, 7th ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2016.
- [5] Blackadder D.A., *Some Aspects of Basic Polymer Science*, 1st ed. London, 1975.
- [6] RESINEX Group, “TPE - THERMOPLASTIC ELASTOMER,” 2021. [Online]. Available: <https://www.resinex.pt/en/polymer-types/tpe.html>. [Accessed: 25-Feb-2021].
- [7] CROW, “THERMOPLASTIC OLEFIN ELASTOMERS (TPO),” 2015. [Online]. Available: <https://polymerdatabase.com/Polymer Brands/TPO.html>. [Accessed: 23-Feb-2021].
- [8] T. I. Butler, *Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties*, 2nd ed. Press, Atlanta: Tappi, 2005.
- [9] L. A. Ferdinand Rodriguez, Claude Cohen, Christopher K. Ober, *Archer - Principles of Polymer Systems-CRC Press (2014)*, 6th ed. New York, 2015.
- [10] C. I. N. F. dos Santos, “Optimization of polymeric coating of natural cork stoppers,” Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2012.
- [11] BASF, “Practical Guide to Wetting Agents and Surface Modifiers,” *Dispersions Pigment Div.*, 2018.
- [12] G. Bracco and B. Holst, *Surface science techniques - Chapter 1: Contact Angle and Wetting Properties*, 1st ed., vol. 51, no. 1. Springer, Berlim, Heidelberg, 2013.
- [13] J. W. Song and L. W. Fan, “Temperature dependence of the contact angle of water: A review of research progress, theoretical understanding, and implications for boiling heat transfer,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 288, p. 102339, 2021.
- [14] R. S. Hebbar, A. M. Isloor, and A. F. Ismail, “Contact Angle Measurements,” in *Membrane Characterization*, Copyright., N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, and D. Oatley-Radcliffe, Eds. India: Elsevier B.V., 2017, pp. 219-255.

- [15] M. G. V. Victor M. Starov, *Wetting and Spreading Dynamics*, 2nd ed., vol. 494, no. 9. Madrid, Spain: Monzer Fanun Applied, 2019.
- [16] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, and P. J. Pigram, "Adhesion of polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 9, pp. 948-968, 2009.
- [17] F. a Buzeto and J. S. C. Campos, "Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha submetida a tratamento por descarga corona," *Congresso Conamet*, Campinas-São Paulo, p. 4, 2004.
- [18] G. W. Duarte, C. M. De Oliveira, L. Da Silva, A. G. Dal Bó, and M. A. Fiori, "Evaluation of effect of corona treatment on the performance of UV stabilizers in LDPE films," *Rev. Mater.*, vol. 24, no. 1, p. 11, 2019.
- [19] I. COPYRIGHT 1998 Society of Plastics Engineers, "Mechanism of corona treatment on polyolefin films.," 1998. [Online]. Available: <https://www.thefreelibrary.com/Mechanism+of+corona+treatment+on+polyolefin+films.-a020999521>. [Accessed: 26-Feb-2021].
- [20] A. Gupta, "What is Corona Treatment and how it can help you.," 2021. [Online]. Available: <https://www.electrotechnicproducts.com/blog/what-is-corona-treatment-and-how-can-it-help-you/>. [Accessed: 26-Feb-2021].
- [21] B. K. e B. Lindman, *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*, 1st ed. University of Lund, Sweden and Nanyang Technological University, Singapore: Wiley-VCH, 2014.
- [22] P. Alua, "Optimização da opacidade de tintas aquosas," Instituto Superior Técnico - Universidade de Lisboa.
- [23] J. V Koleske, *Paint and Coating Testing Manual*, 15th ed. USA, 2012.

Anexo A - Máquina de lacagem presente na empresa TMG Automotive

Na empresa TMG Automotive está presente a máquina de lacagem representada na Figura A-1.

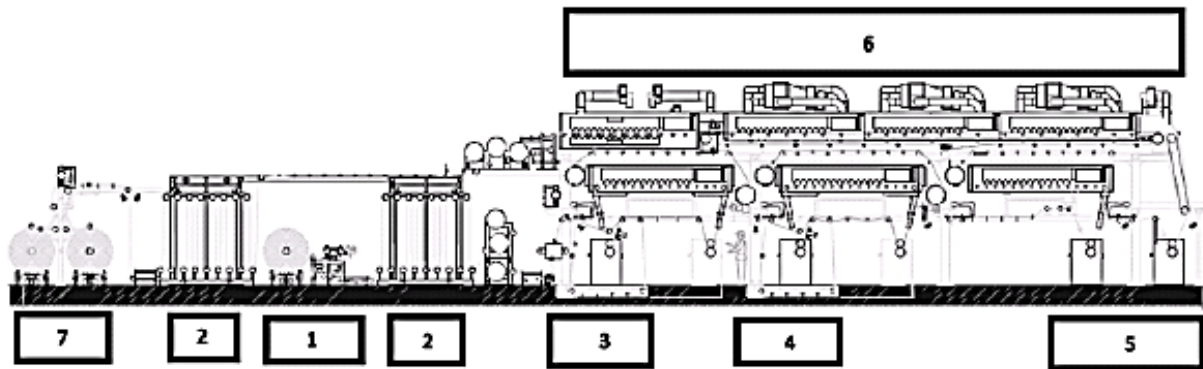


Figura A- 1: Ilustração da máquina de lacagem presente na TMG Automotive.

Legenda:

- 1: Desenrolamento do artigo
- 2: Acumuladores de artigo
- 3: Primeira cabeça de lacagem
- 4: Segunda cabeça de lacagem
- 5: Terceira e quarta cabeça de lacagem
- 6: Estufas
- 7: Enrolamento de artigo

Anexo B - Descrição detalhada do processo de lacagem

Tabela B- 1: Descrição detalhada de cada fase do processo de lacagem

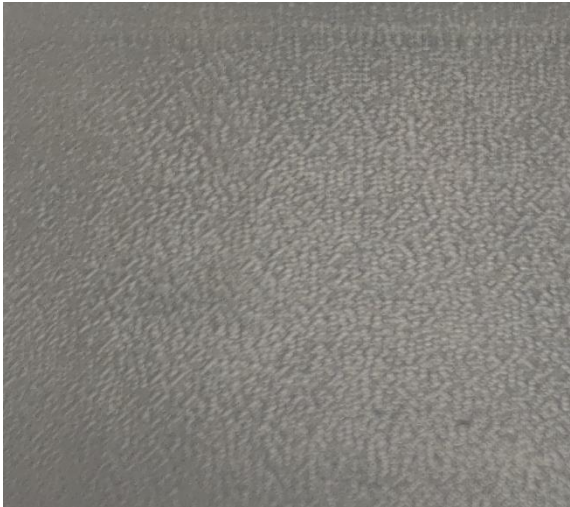
Armazém de Produtos Químicos		Local onde estão armazenadas as matérias-primas que são necessárias para o fabrico quer de lacas quer de tintas.	
Cozinha de Lacas	Pesagem dos Produtos	A quantidade de matérias-primas adicionadas a uma cuba é controlada por uma balança, cujo mostrador do peso está do lado direito.	
	Mistura da Laca	Com um auxílio a um misturador, composto por um veio e uma hélice, a laca é misturada. No painel do lado direito são introduzidos parâmetros como velocidade e tempo de mistura.	
	Filtragem da Laca	Nesta etapa a laca é filtrada, isto é, a laca passa por um filtro que permite reter a sujidade que se possa ter formado.	
Controlo Laboratorial		O controlo laboratorial é responsável por verificar se a laca cumpre os diversos parâmetros da sua ficha técnica. Caso se verifique, recebe uma etiqueta verde e continua o processo. Caso contrário recebe uma etiqueta vermelha e não pode ser consumida na produção.	

Transporte da Laca para a Máquina		A laca é enviada desde a cozinha de lacas até à máquina de lacagem. O responsável pela operação deve introduzir a laca no sistema informático, indicando qual a laca, o lote e o peso, antes de a enviar fisicamente para a máquina.
Máquina de Lacagem	Colocação da Laca na Cabeça de Lacagem	Bombear a laca da cuba inicial para uma cuba mais pequena. De seguida a laca deve passar para um balseiro de modo a entrar em contacto com o cilindro de lacagem, cilindro este que é o responsável pela transferência da laca para o artigo quando os dois entram em contacto. 
	Desenrolamento do Artigo	Operação que se inicia com o arranque de máquina. Inicialmente está colocado na máquina um pano de enfiamento. Na zona de desenrolamento é colocado um cavalete com o artigo para lacar que é cosido com uma máquina de costura na designada zona de emendas. A zona de emendas permite trocar de cavalete sempre que um termine, pois, a máquina está equipada com dois acumuladores, que como o nome indica, acumulam artigo de modo a que esta não pare. Estes acumuladores estão no desenrolamento e enrolamento do artigo. 

	Lacagem do Artigo	Esta é a etapa mais importante do processo. É nesta fase que a laca passa para o artigo. O artigo entra em contacto com o cilindro de lacagem onde a laca é transferida e após a passagem o artigo entra numa estufa de modo a secar a aplicação da laca. Existem 4 estufas quentes e uma estufa-fria antes do artigo chegar à zona de enrolamento.	
	Enrolamento de Artigo	Esta é a etapa final do processo de lacagem e é onde o artigo chega ao cavalete e começa o processo de enrolamento. Aqui também existe a possibilidade de mudança de cavaletes sem que a máquina pare pois tem um acumulador que o permite.	

Anexo C - Avaliação visual direta das amostras lacadas, da Parte 1

As amostras depois de lacadas encontram-se com o aspeto representado desde a Figura C-1 à Figura C-14.

1ª fase de lacagem	2ª fase de lacagem
REF - D1	REF
	
Figura C- 1: Amostra REF - D1 lacada.	Figura C- 2: Amostra REF lacada.
V1 - D1	V1
	
Figura C- 3: Amostra V1 - D1 lacada.	Figura C- 4: Amostra V1 lacada.

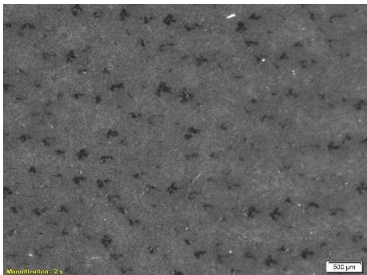
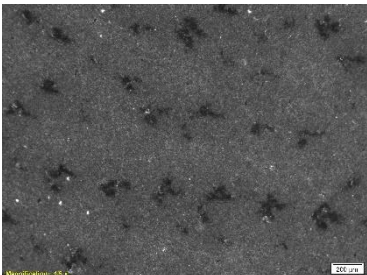
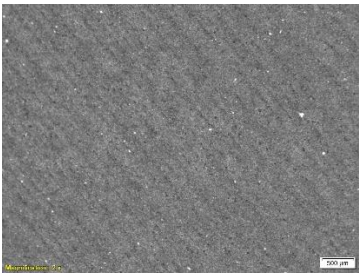
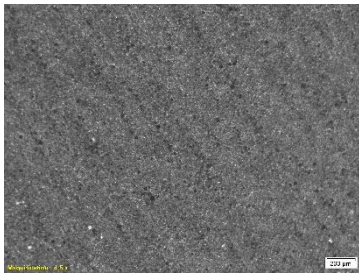
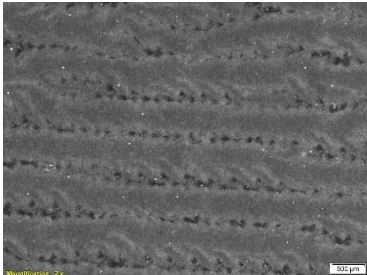
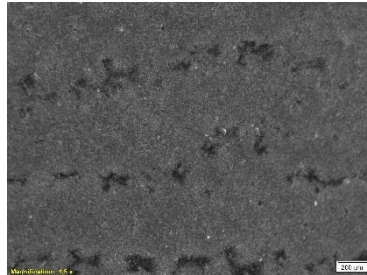
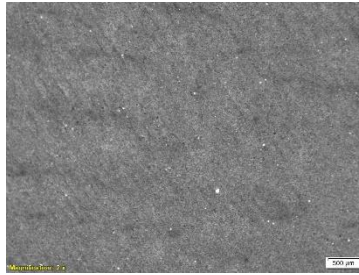
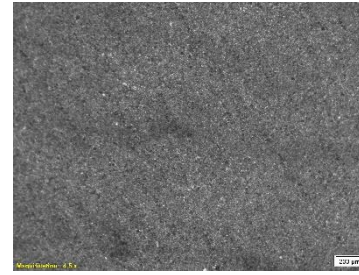
1ª fase de lacagem V2 - D1	2ª fase de lacagem V2
 Figura C- 5: Amostra V2 - D1 lacada. V3 - D1	 Figura C- 6: Amostra V2 lacada. V3
 Figura C- 7: Amostra V3 - D1 lacada.	 Figura C- 8: Amostra V3 lacada.

1ª fase de lacagem	2ª fase de lacagem
V4 - D1	V4
	
Figura C- 9: Amostra V4 - D1 lacada.	Figura C- 10: Amostra V4 lacada.
V5 - D1	V5
	
Figura C- 11: Amostra V5 - D1 lacada.	Figura C- 12: Amostra V5 lacada.

1ª fase de lacagem	2ª fase de lacagem
V6 - D1	V6
	
Figura C- 13: Amostra V6 - D1 lacada.	Figura C- 14: Amostra V6 lacada.

Anexo D - Análise à lupa das amostras lacadas, da Parte 1

A lacagem para cada uma das amostras, analisadas ao microscópio, está representado desde a Figura D-1 à Figura D-28.

1ª fase de lacagem		2ª fase de lacagem	
REF - D1		REF	
2x	4,5x	2x	4,5x
			
Figura D- 1: Amostra REF - D1 com uma ampliação de 2x.	Figura D- 2: Amostra REF - D1 com uma ampliação de 4,5x.	Figura D- 3: Amostra REF com uma ampliação de 2x.	Figura D- 4: Amostra REF com uma ampliação de 4,5x.
V1 - D1		V1	
2x	4,5x	2x	4,5x
			
Figura D- 5: Amostra V1 - D1 com uma ampliação de 2x.	Figura D- 6: Amostra V1 - D1 com uma ampliação de 4,5x.	Figura D- 7: Amostra V1 com uma ampliação de 2x.	Figura D- 8: Amostra V1 com uma ampliação de 4,5x.

1ª fase de lacagem

V2 - D1

2x

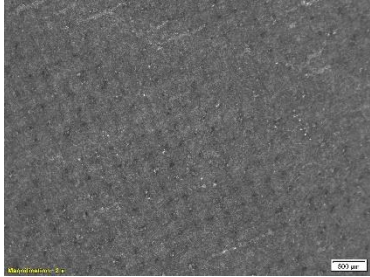


Figura D- 9: Amostra V2 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x

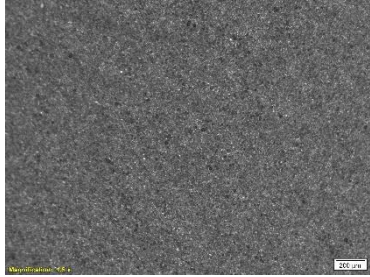


Figura D- 10: Amostra V2 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

2ª fase de lacagem

V2

2x

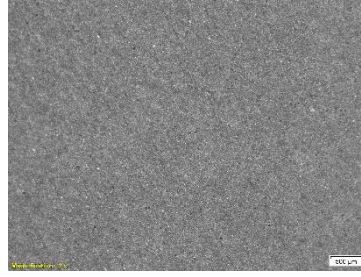


Figura D- 11: Amostra V2 com uma ampliação de 2x.

4,5x

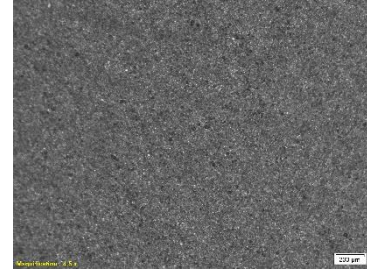


Figura D- 12: Amostra V2 com uma ampliação de 4,5x.

V3 - D1

2x

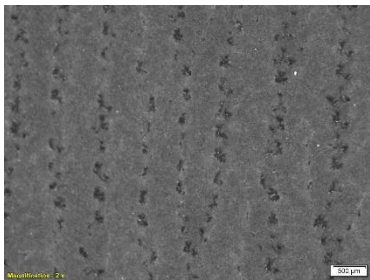


Figura D- 13: Amostra V3 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x

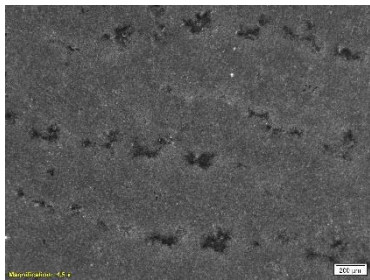


Figura D- 14: Amostra V3 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

V3

2x

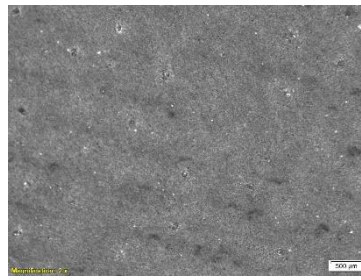


Figura D- 15: Amostra V3 com uma ampliação de 2x.

4,5x

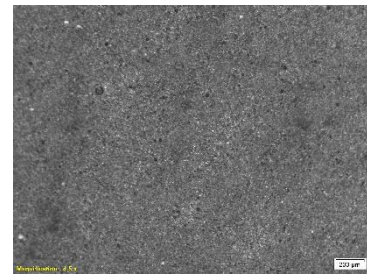


Figura D- 16: Amostra V3 com uma ampliação de 4,5x.

V4 - D1

2x

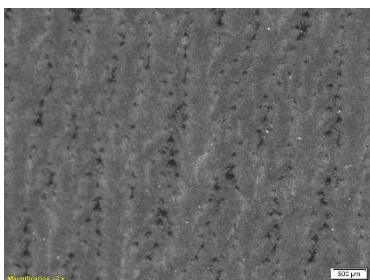


Figura D- 17: Amostra V4 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x

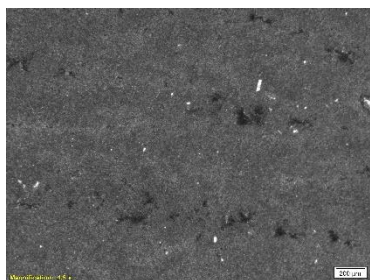


Figura D- 18: Amostra V4 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

V4

2x

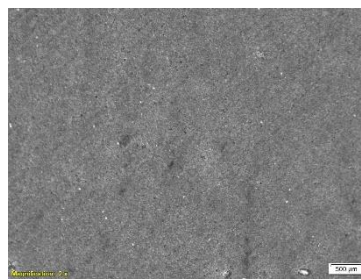


Figura D- 19: Amostra V4 com uma ampliação de 2x.

4,5x

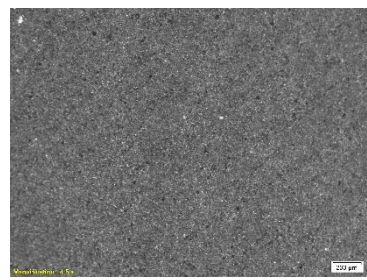


Figura D- 20: Amostra V4 com uma ampliação de 4,5x.

1ª fase de lacagem

V5 - D1

2x

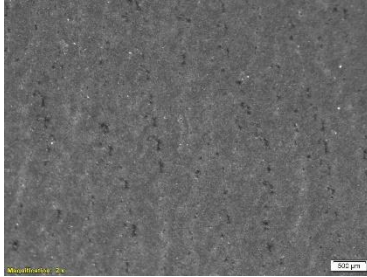


Figura D- 21: Amostra V5 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x

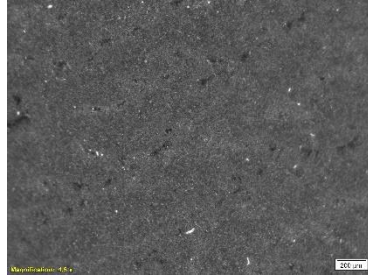


Figura D- 22: Amostra V5 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

2ª fase de lacagem

V5

2x

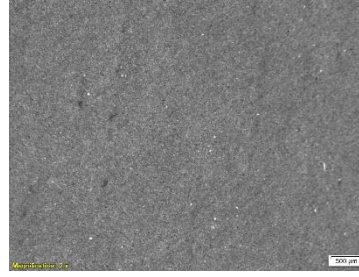


Figura D- 23: Amostra V5 com uma ampliação de 2x.

4,5x

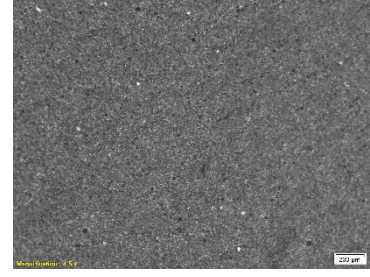


Figura D- 24: Amostra V5 com uma ampliação de 4,5x.

V6 - D1

2x

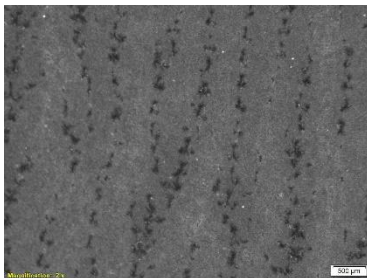


Figura D- 25: Amostra V6 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x

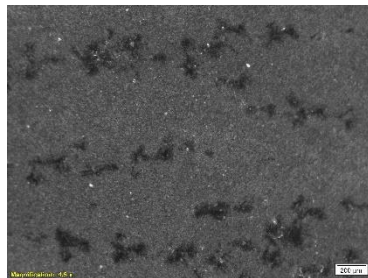


Figura D- 26: Amostra V6 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

V6

2x

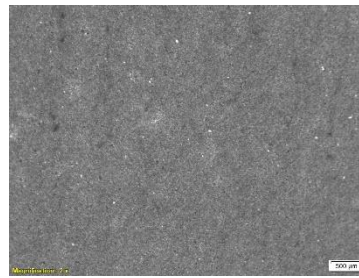


Figura D- 27: Amostra V6 com uma ampliação de 2x.

4,5x

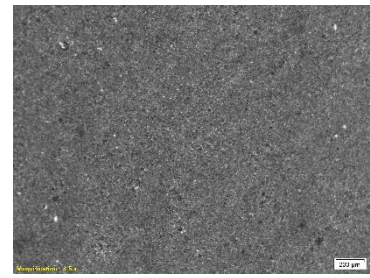
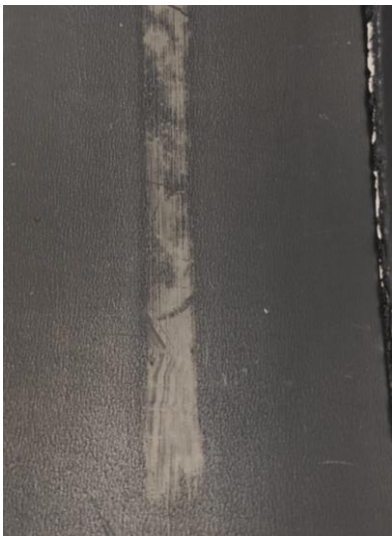


Figura D- 28: Amostra V6 com uma ampliação de 4,5x.

Anexo E - Análise das amostras lacadas ao manchado de etanol, da Parte 1

Os resultados da passagem do solvente etanol nas amostras lacadas estão expostos desde a Figura E-1 à Figura E-14.

1ª fase de lacagem		2ª fase de lacagem	
REF - D1		REF	
			
Figura E- 1: Amostra REF - D1 manchada com etanol.		Figura E- 2: Amostra REF manchada com etanol.	
V1 - D1		V1	
			
Figura E- 3: Amostra V1 - D1 manchada com etanol.		Figura E- 4: Amostra V1 manchada com etanol.	

1ª fase de lacagem

V2 - D1



Figura E- 5: Amostra V2 - D1 manchada com etanol.

V3 - D1



Figura E- 7: Amostra V3 - D1 manchada com etanol.

2ª fase de lacagem

V2



Figura E- 6: Amostra V2 manchada com etanol.

V3



Figura E- 8: Amostra V3 manchada com etanol.

1ª fase de lacagem

V4 - D1



Figura E- 9: Amostra V4 - D1 manchada com etanol.

2ª fase de lacagem

V4



Figura E- 10: Amostra V4 manchada com etanol.

V5 - D1



Figura E- 11: Amostra V5 - D1 manchada com etanol.

V5



Figura E- 12: Amostra V5 manchada com etanol.

1ª fase de lacagem

V6 - D1



Figura E- 13: Amostra V6 - D1 manchada com etanol.

2ª fase de lacagem

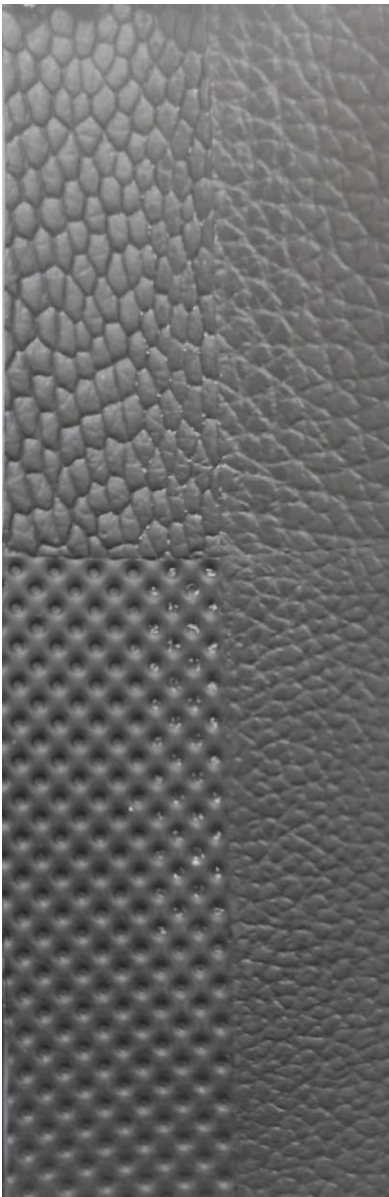
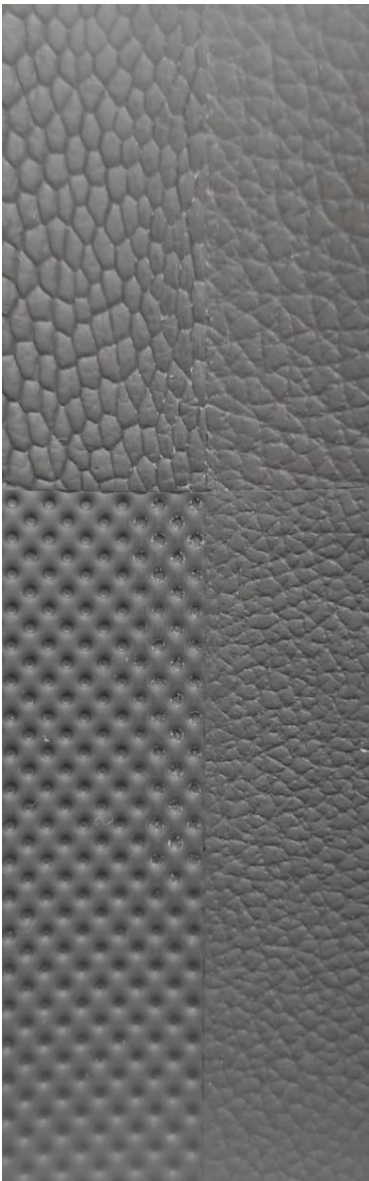
V6

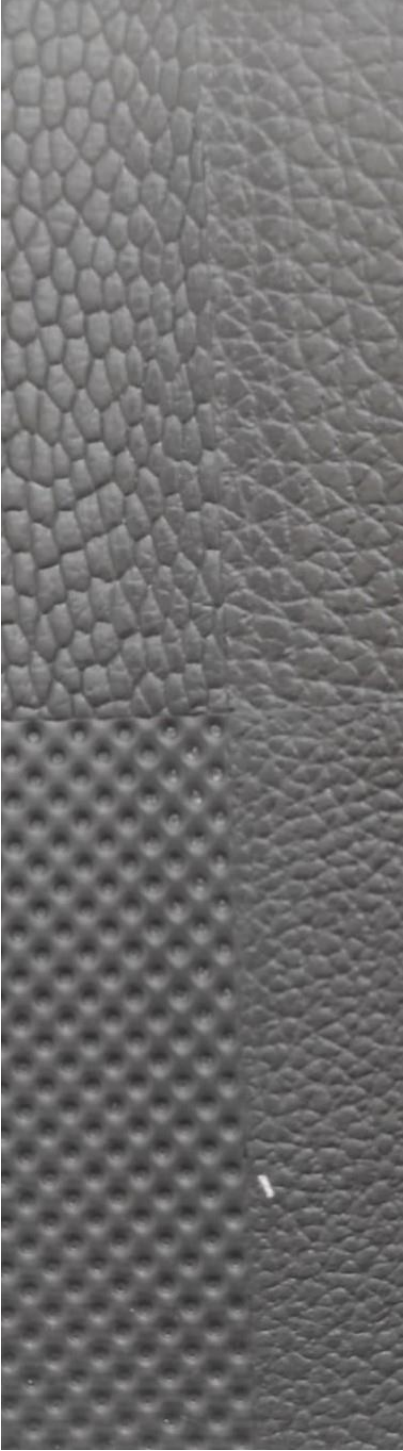
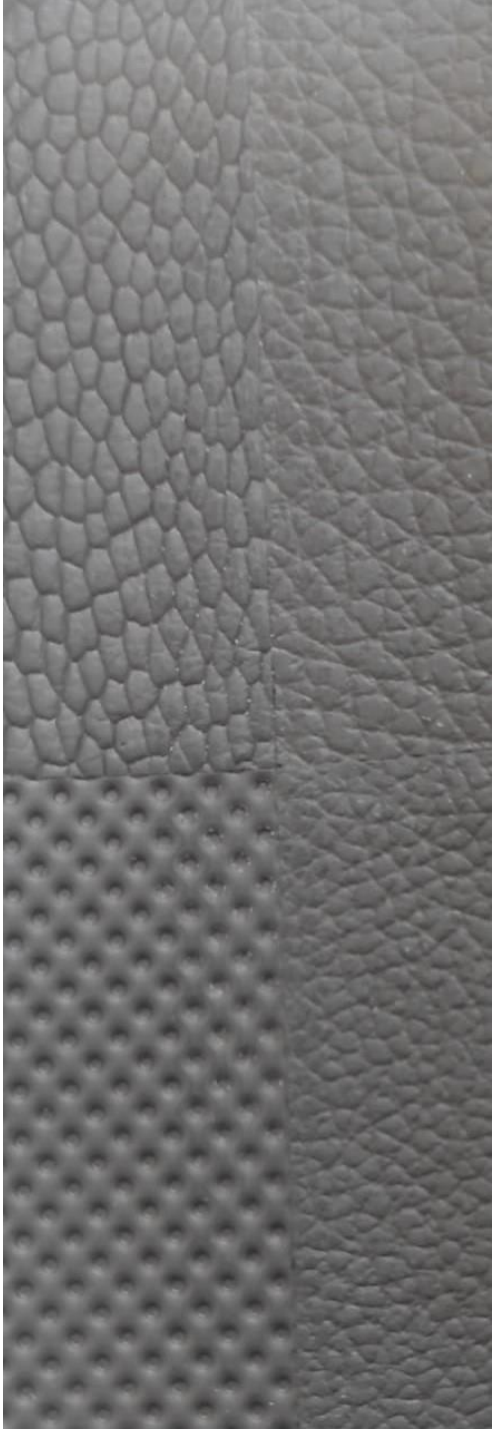


Figura E- 14: Amostra V6 manchada com etanol.

Anexo F - Análise das amostras moldadas ao manchado de etanol, da Parte 1

Os resultados da passagem do solvente etanol nas amostras lacadas estão expostos desde a Figura F-1 à Figura F-14.

1ª fase de lacagem	2ª fase de lacagem
REF - D1	REF
	
Figura F- 1: Amostra REF - D1 moldada manchada com etanol.	Figura F- 2: Amostra REF moldada manchada com etanol.

1ª fase de lacagem	2ª fase de lacagem
V1 - D1	V1
	
Figura F- 3: Amostra V1 - D1 moldada manchada com etanol.	Figura F- 4: Amostra V1 moldada manchada com etanol.

1ª fase de lacagem

V2 - D1



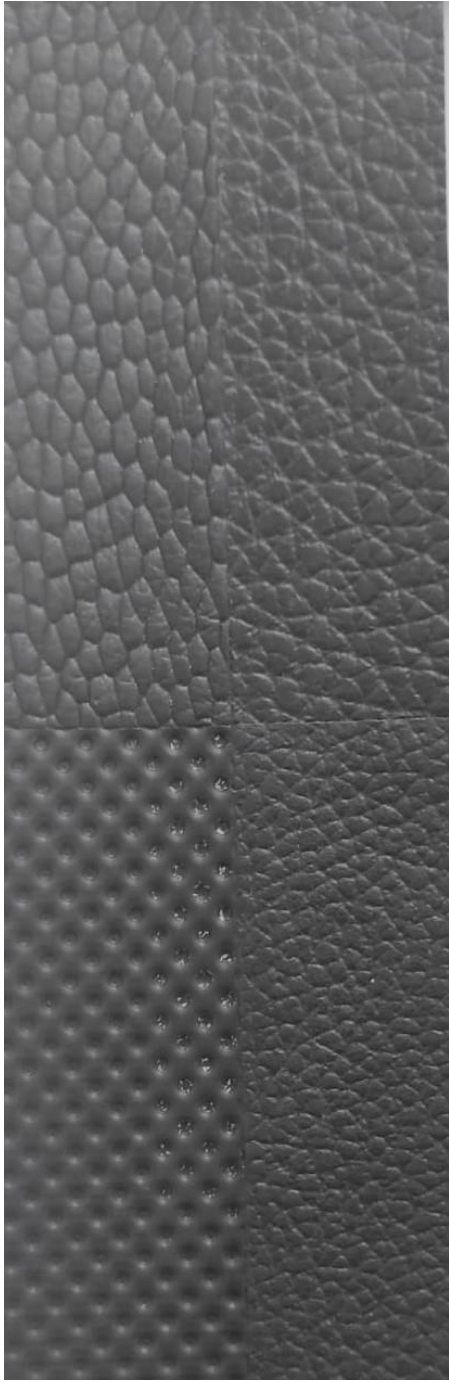
Figura F- 5: Amostra V2 - D1 moldada manchada com etanol.

2ª fase de lacagem

V2



Figura F- 6: Amostra V2 moldada manchada com etanol.

1ª fase de lacagem	2ª fase de lacagem
V3 - D1	V3
	
Figura F- 7: Amostra V3 - D1 moldada manchada com etanol.	Figura F- 8: Amostra V3 moldada manchada com etanol.

1ª fase de lacagem

V4 - D1



Figura F- 9: Amostra V4 - D1 moldada manchada com etanol.

2ª fase de lacagem

V4

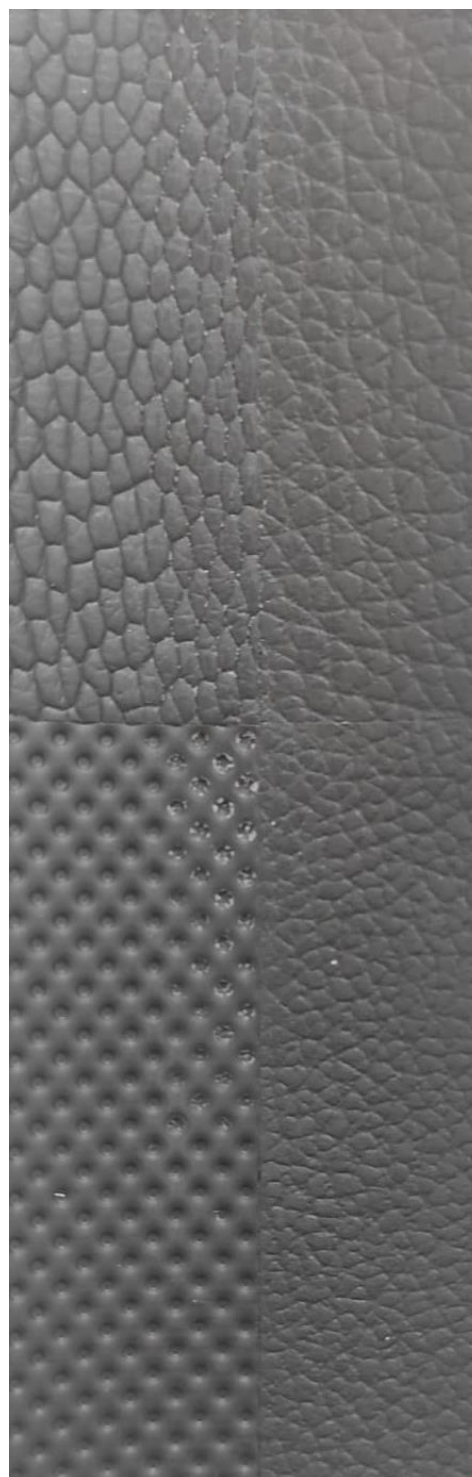
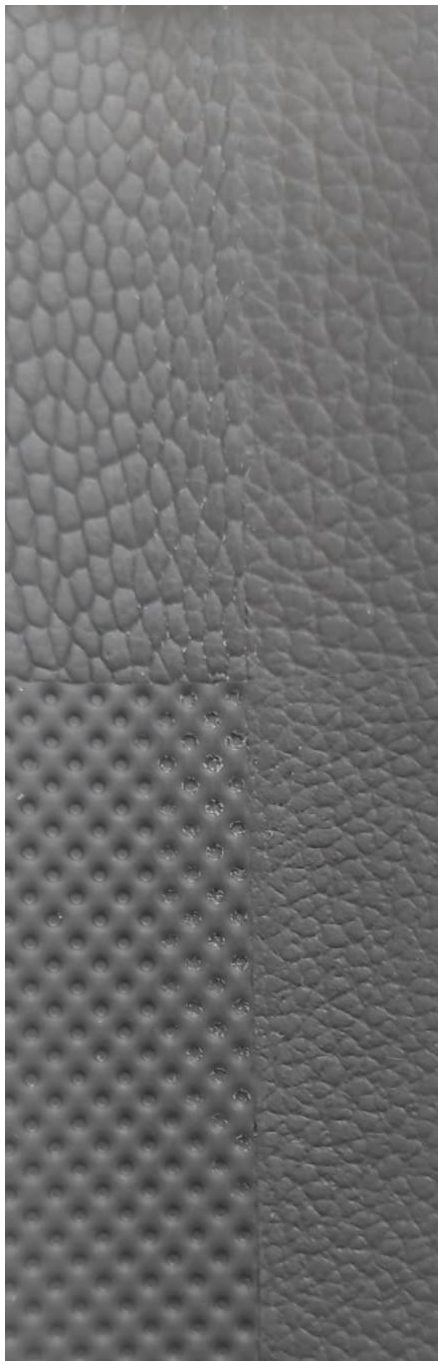


Figura F- 10: Amostra V4 moldada manchada com etanol.

1ª fase de lacagem	2ª fase de lacagem
V5 - D1	V5
	
Figura F- 11: Amostra V5 - D1 moldada manchada com etanol.	Figura F- 12: Amostra V5 moldada manchada com etanol.

1ª fase de lacagem

V6 - D1



Figura F- 13: Amostra V6 - D1 moldada manchada com etanol.

2ª fase de lacagem

V6

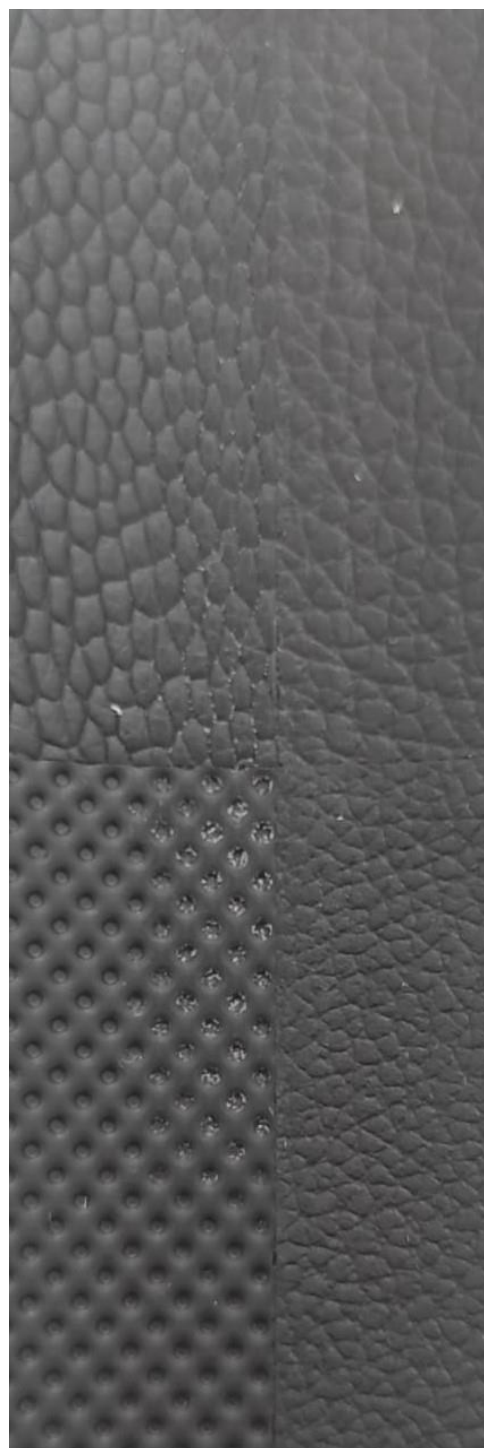


Figura F- 14: Amostra V6 moldada manchada com etanol.

Anexo G - Avaliação visual direta das amostras lacadas, da Parte 2

As amostras depois de lacadas encontram-se com o aspeto representado desde a Figura G-1 à Figura G-10.

3ª fase de lacagem

V7 - D1



Figura G- 1: Amostra V7 - D1 lacada

V8 - D1

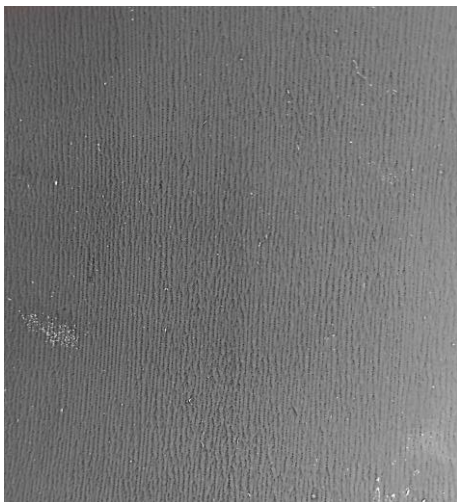


Figura G- 3: Amostra V8 - D1 lacada.

4ª fase de lacagem

V7



Figura G- 2: Amostra V7 lacada.

V8



Figura G- 4: Amostra V8 lacada.

3ª fase de lacagem

V9 - D1



Figura G- 5: Amostra V9 - D1 lacada.

4ª fase de lacagem

V9



Figura G- 6: Amostra V9 lacada.

V10 - D1



Figura G- 7: Amostra V10 - D1 lacada.

V10



Figura G- 8: Amostra V10 lacada.

3ª fase de lacagem

V11 - D1



Figura G- 9: Amostra V11 - D1 lacada.

4ª fase de lacagem

V11



Figura G- 10: Amostra V11 lacada.

Anexo H - Análise à lupa das amostras lacadas, da Parte 2

A lacagem para cada uma das amostras, analisadas ao microscópio, está representado desde a Figura H-1 à Figura H-20.

3ª fase de lacagem

V7 - D1

2x

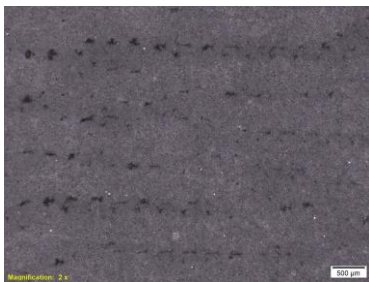


Figura H- 1: Amostra V7 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x



Figura H- 2: Amostra V7 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

4ª fase de lacagem

V7

2x



Figura H- 3: Amostra V7 com uma ampliação de 2x.

4,5x



Figura H- 4: Amostra V7 com uma ampliação de 4,5x.

V8 - D1

2x

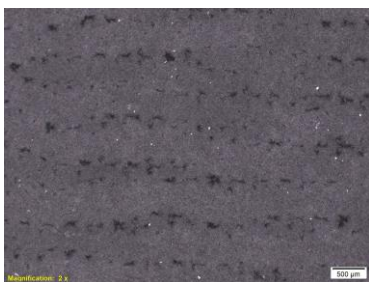


Figura H- 5: Amostra V8 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x



Figura H- 6: Amostra V8 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

V8

2x



Figura H- 7: Amostra V8 com uma ampliação de 2x.

4,5x



Figura H- 8: Amostra V8 com uma ampliação de 4,5x.

3ª fase de lacagem

V9 - D1

2x

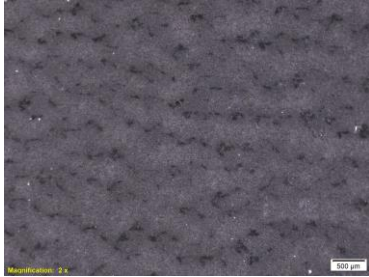


Figura H- 9: Amostra V9 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x

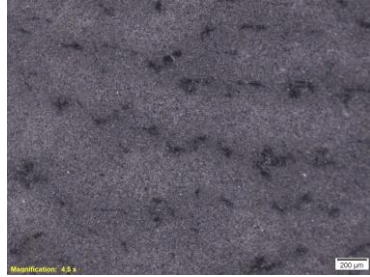


Figura H- 10: Amostra V9 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

4ª fase de lacagem

V9

2x



Figura H- 11: Amostra V9 com uma ampliação de 2x.

4,5x



Figura H- 12: Amostra V9 com uma ampliação de 4,5x.

V10 - D1

2x

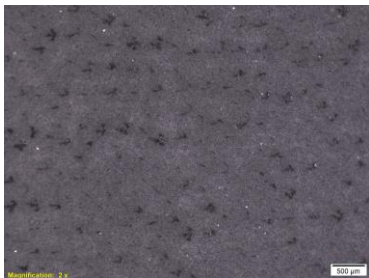


Figura H- 13: Amostra V10 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x



Figura H- 14: Amostra V10 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

V10

2x

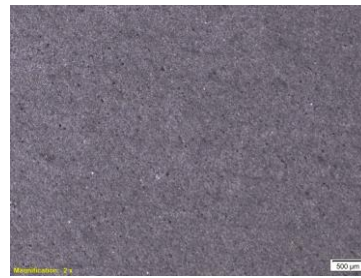


Figura H- 15: Amostra V10 com uma ampliação de 2x.

4,5x

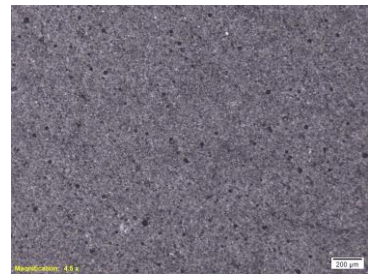


Figura H- 16: Amostra V10 com uma ampliação de 4,5x.

V11 - D1

2x

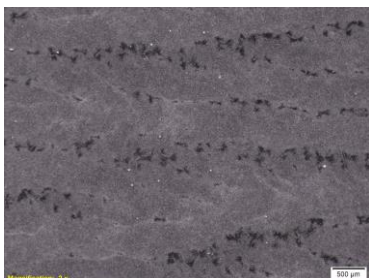


Figura H- 17: Amostra V11 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x



Figura H- 18: Amostra V11 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

V11

2x



Figura H- 19: Amostra V11 com uma ampliação de 2x.

4,5x



Figura H- 20: Amostra V11 com uma ampliação de 4,5x.

Anexo I - Análise das amostras lacadas ao manchado de etanol, da Parte 2

Os resultados da passagem do solvente etanol nas amostras lacadas estão expostos desde a Figura I-1 à Figura I-10.

3ª fase de lacagem

V7 - D1



Figura I- 1: Amostra V7 - D1 manchada com etanol.

4ª fase de lacagem

V7



Figura I- 2: Amostra V7 manchada com etanol.

V8 - D1



Figura I- 3: Amostra V8 - D1 manchada com etanol.

V8



Figura I- 4: Amostra V8 manchada com etanol.

3ª fase de lacagem

V9 - D1



Figura I- 5: Amostra V9 - D1 manchada com etanol.

V10 - D1



Figura I- 7: Amostra V10 - D1 manchada com etanol.

4ª fase de lacagem

V9



Figura I- 6: Amostra V9 manchada com etanol.

V10



Figura I- 8: Amostra V10 manchada com etanol.

3ª fase de lacagem

V11 - D1



Figura I- 9: Amostra V11 - D1 manchada com etanol.

4ª fase de lacagem

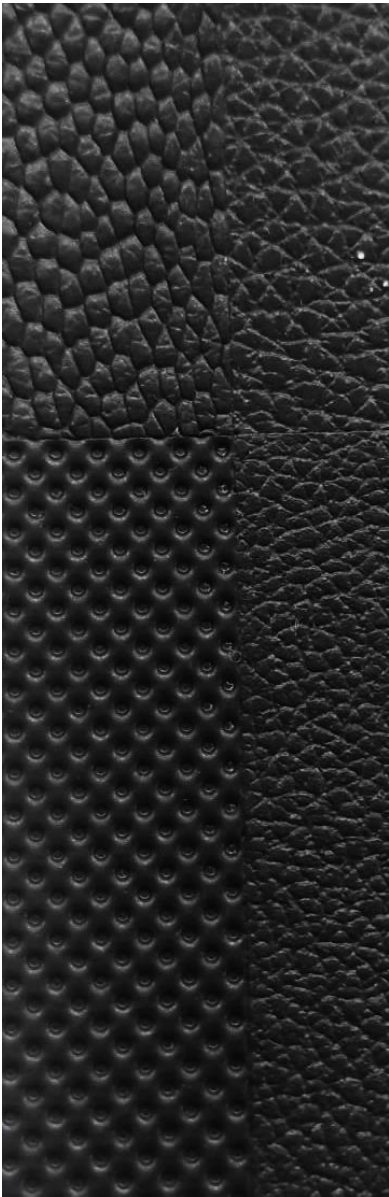
V11



Figura I- 10: Amostra V11 manchada com etanol.

Anexo J - Análise das amostras moldadas ao manchado de etanol, da Parte 2

Os resultados da passagem do solvente etanol nas amostras lacadas estão expostos desde a Figura J-1 à Figura J-10.

3ª fase de lacagem	4ª fase de lacagem
V7 - D1	V7
	
Figura J- 1: Amostra V7 - D1 moldada manchada com etanol.	Figura J- 2: Amostra V7 moldada manchada com etanol.

3ª fase de lacagem

V8 - D1



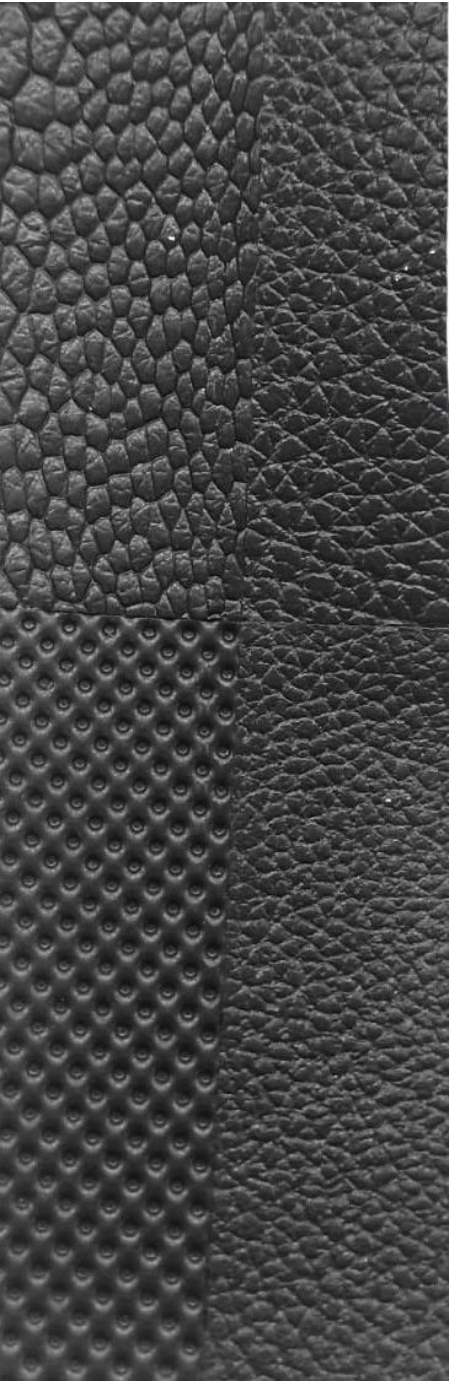
Figura J- 3: Amostra V8 - D1 moldada manchada com etanol.

4ª fase de lacagem

V8



Figura J- 4: Amostra V8 moldada manchada com etanol.

3ª fase de lacagem V9 - D1	4ª fase de lacagem V9
	
Figura J- 5: Amostra V9 - D1 moldada manchada com etanol.	Figura J- 6: Amostra V9 moldada manchada com etanol.

3ª fase de lacagem

V10 - D1



Figura J- 7: Amostra V10 - D1 moldada manchada com etanol.

4ª fase de lacagem

V10



Figura J- 8: Amostra V10 moldada manchada com etanol.

3ª fase de lacagem

V11 - D1



Figura J- 9: Amostra V11 - D1 moldada manchada com etanol.

4ª fase de lacagem

V11



Figura J- 10: Amostra V11 moldada manchada com etanol.

Anexo K - Avaliação visual direta das amostras lacadas, da Parte 3

As amostras depois de lacadas encontram-se com o aspeto representado desde a Figura K-1 à Figura K-8.

5ª fase de lacagem	6ª fase de lacagem
V12 - D1	V12
	
Figura K- 1: Amostra V12 - D1 lacada.	Figura K- 2: Amostra V12 lacada.
V13 - D1	V13
	
Figura K- 3: Amostra V13 - D1 lacada.	Figura K- 4: Amostra V13 lacada.

5ª fase de lacagem V14 - D1	6ª fase de lacagem V14
 Figura K- 5: Amostra V14 - D1 lacada.	 Figura K- 6: Amostra V14 lacada.
V15 - D1	V15
 Figura K- 7: Amostra V15 - D1 lacada.	 Figura K- 8: Amostra V15 lacada.

Anexo L - Análise à lupa das amostras lacadas, da Parte 3

A lacagem para cada uma das amostras, analisadas ao microscópio, está representado desde a Figura L-1 à Figura L-16.

5ª fase de lacagem

V12 - D1

2x

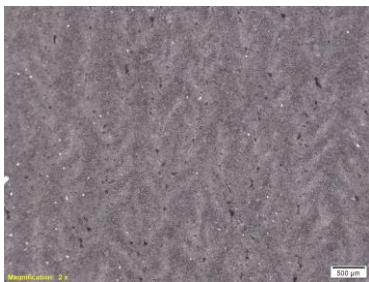


Figura L- 1: Amostra V12 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x

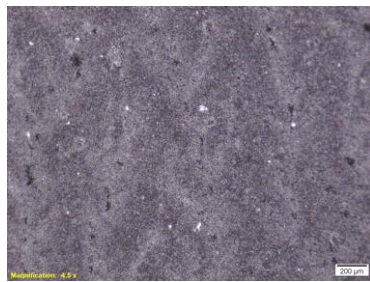


Figura L- 2: Amostra V12 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

V13 - D1

2x

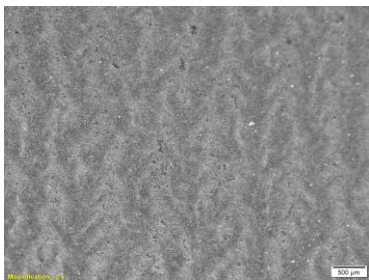


Figura L- 5: Amostra V13 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x

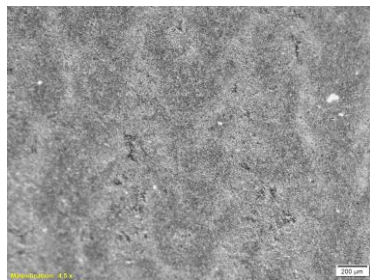


Figura L- 6: Amostra V13 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

6ª fase de lacagem

V12

2x



Figura L- 3: Amostra V12 com uma ampliação de 2x.

4,5x



Figura L- 4: Amostra V12 com uma ampliação de 4,5x.

V13

2x



Figura L- 7: Amostra V13 com uma ampliação de 2x.

4,5x



Figura L- 8: Amostra V13 com uma ampliação de 4,5x.

5ª fase de lacagem

V14 - D1

2x

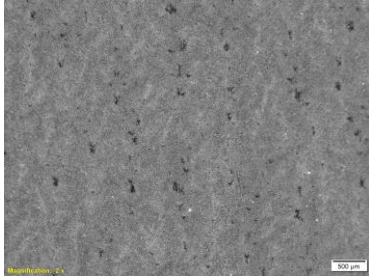


Figura L- 9: Amostra V14 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x

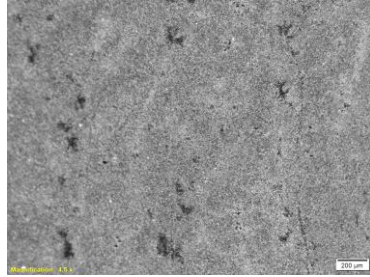


Figura L- 10: Amostra V14 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

6ª fase de lacagem

V14

2x



Figura L- 11: Amostra V14 com uma ampliação de 2x.

4,5x



Figura L- 12: Amostra V14 com uma ampliação de 4,5x.

V15 - D1

2x

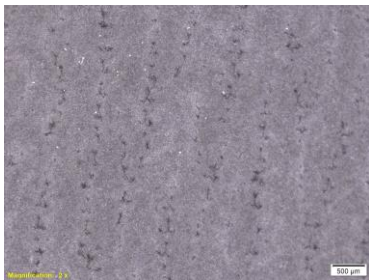


Figura L- 13: Amostra V15 - D1 com uma ampliação de 2x.

4,5x

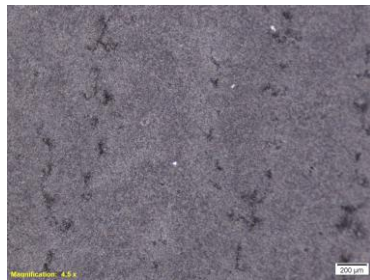


Figura L- 14: Amostra V15 - D1 com uma ampliação de 4,5x.

V15

2x

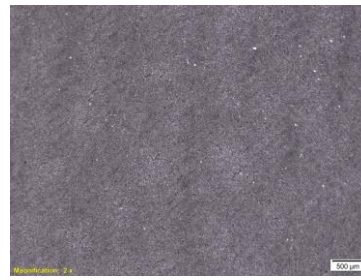


Figura L- 15: Amostra V15 com uma ampliação de 2x.

4,5x



Figura L- 16: Amostra V15 com uma ampliação de 4,5x.

Anexo M - Análise das amostras lacadas ao manchado de etanol, da Parte 3

Os resultados da passagem do solvente etanol nas amostras lacadas estão expostos desde a Figura M-1 à Figura M-8.

5ª fase de lacagem

V12 - D1



Figura M- 1: Amostra V12 - D1 manchada com etanol.

6ª fase de lacagem

V12



Figura M- 2: Amostra V12 manchada com etanol.

V13 - D1



Figura M- 3: Amostra V13 - D1 manchada com etanol.

V13



Figura M- 4: Amostra V13 manchada com etanol.

5ª fase de lacagem

V14 - D1



Figura M- 5: Amostra V14 - D1 manchada com etanol.

V15 - D1



Figura M- 7: Amostra V15 - D1 manchada com etanol.

6ª fase de lacagem

V14



Figura M- 6: Amostra V14 manchada com etanol.

V15



Figura M- 8: Amostra V15 manchada com etanol.

Anexo N - Análise das amostras moldadas ao manchado de etanol, da Parte 3

Os resultados da passagem do solvente etanol nas amostras lacadas estão expostos desde a Figura N-1 à Figura N-8.

5ª fase de lacagem

V12 - D1



Figura N- 1: Amostra V12 - D1 moldada manchada com etanol.

6ª fase de lacagem

V12



Figura N- 2: Amostra V12 moldada manchada com etanol.

5ª fase de lacagem

V13 - D1

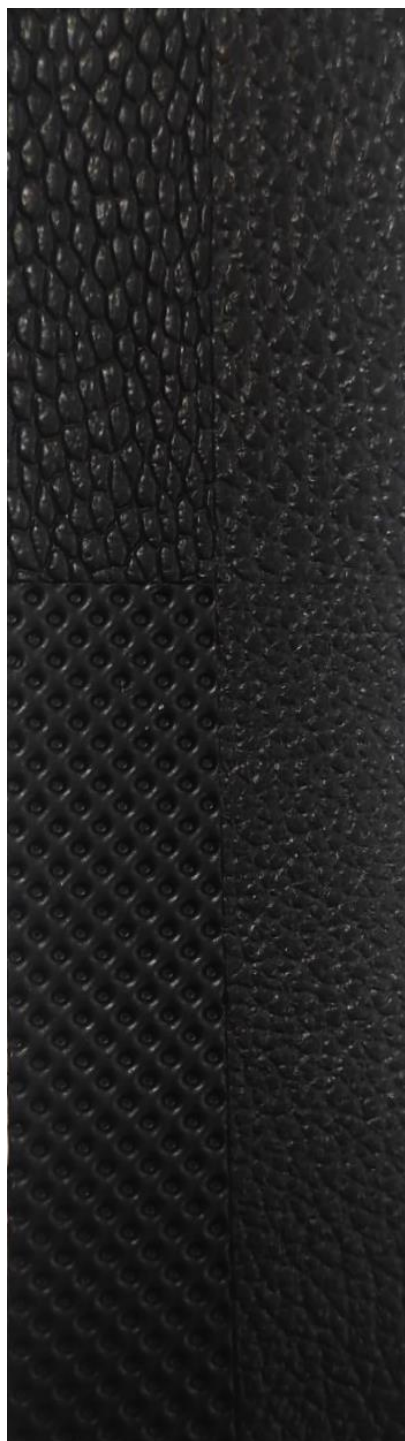


Figura N- 3: Amostra V13 - D1 moldada manchada com etanol.

6ª fase de lacagem

V13

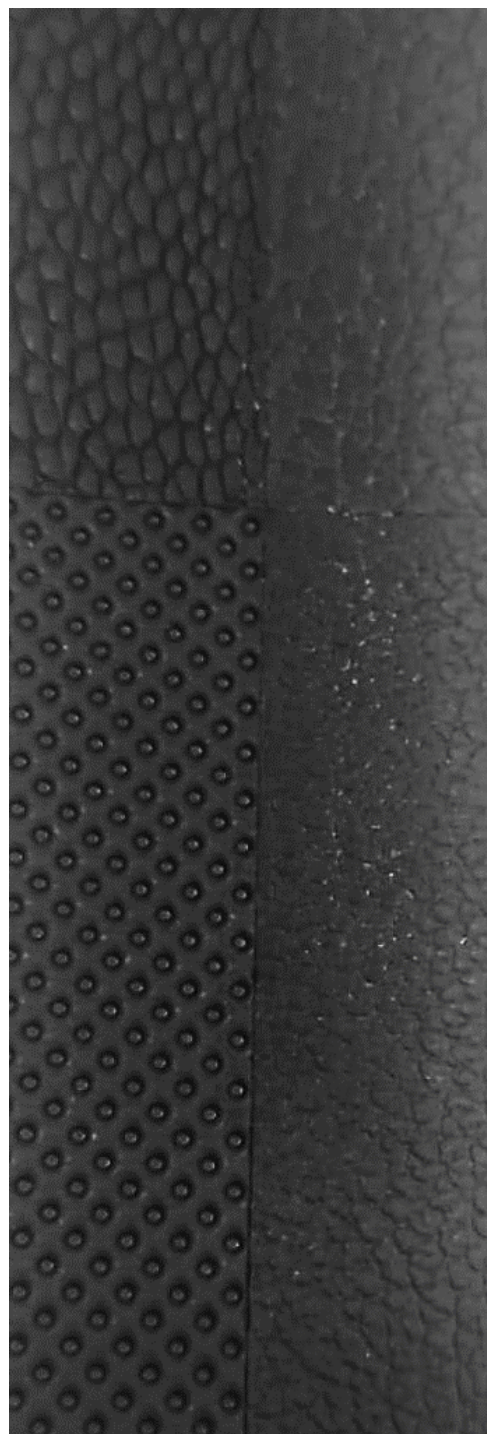


Figura N- 4: Amostra V13 moldada manchada com etanol.

5ª fase de lacagem

V14 - D1



Figura N- 5: Amostra V14 - D1 moldada manchada com etanol.

6ª fase de lacagem

V14



Figura N- 6: Amostra V14 moldada manchada com etanol.

5ª fase de lacagem

V15 - D1

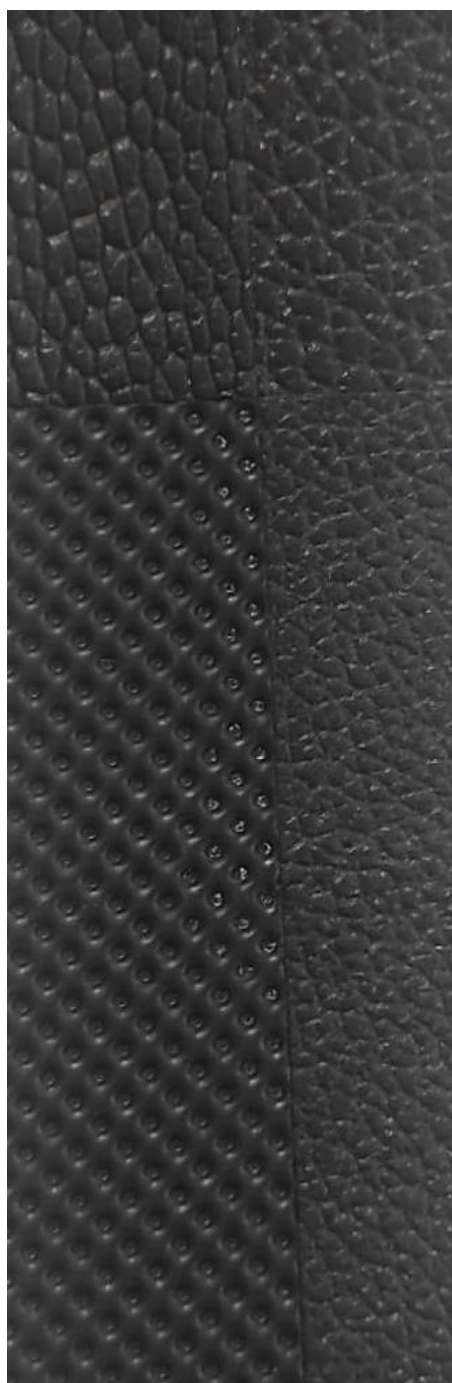


Figura N- 7: Amostra V15 - D1 moldada manchada com etanol.

6ª fase de lacagem

V15



Figura N- 8: Amostra V15 moldada manchada com etanol.