

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Esbranquiçamento de revestimentos de tinta em pó – compreensão e reformulação

Tese de Mestrado

de

Isabel Maria Ramos Bordalo Sanches

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizado na

CIN



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Orientador na CIN: Dr.^a Salomé Teotónio



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Fevereiro de 2011

Agradecimentos

Foram várias as pessoas que contribuíram de forma significativa para a realização desta dissertação, às quais gostaria de deixar os meus agradecimentos.

Ao meu orientador na faculdade, Professor Adélio Mendes, pela disponibilidade e acompanhamento prestados, bem como pelas ideias e conselhos;

À minha orientadora na empresa, Dr^a Salomé Teotónio, pelo tema do projecto, paciência, disponibilidade e acompanhamento;

À Dr^a Etelvina Veludo, sempre atenta à evolução do projecto e às minhas necessidades dentro da CIN;

Ao Engenheiro Mário João Azevedo, pela disponibilidade, acompanhamento e esclarecimentos;

Ao Ricardo Teixeira, pelo companheirismo e apoio constantes ao longo do estágio;

A todos os analistas da CIN, em especial à Elsa Santos, ao Pedro Silva, e ao Gil Dias, pela ajuda que prestaram ao longo das diversas actividades desenvolvidas nos laboratórios da CIN;

Ao Professor José Sousa, pela ajuda nas alterações à instalação de permeabilidade;

Ao técnico Luís Carlos Matos e ao Nuno Guerreiro, pelo apoio e sugestões dados na realização dos trabalhos laboratoriais;

À Paula Dias, à Joana Cabral, ao Roberto Magalhães e ao Daniel Ferreira, pelo apoio durante a utilização do equipamento para realização dos ensaios de permeabilidade;

À Sandra Miranda, pela disponibilidade e ajuda em diversos aspectos relacionados com o projecto;

Aos meus amigos, pela força que me deram em todos os momentos desta viagem de cinco meses;

À minha família, cujo apoio se manifestou em todos os momentos da minha vida, sendo determinante para o meu crescimento, e para a pessoa que sou hoje.

*“Os obstáculos não são ultrapassados quando os diminuimos,
mas sim quando nós próprios nos tornamos maiores.”*

(John C. Maxwell)

Resumo

Os revestimentos por pintura estão presentes em quase tudo o que nos rodeia diariamente. Um dos aspectos que tem contribuído de forma determinante para a adopção das tintas em pó em alguns mercados é a legislação ambiental, uma vez que estas tintas são isentas de compostos orgânicos voláteis.

O mercado da arquitectura, em especial ao nível das caixilharias de alumínio, é um dos campos de aplicação das tintas em pó, estando estas presentes neste mercado desde a década de setenta. Actualmente, os revestimentos de tinta em pó correspondem a cerca de 85 % dos painéis e revestimentos em alumínio a nível europeu. A GSB AL 631, “International Quality Regulations For the Coating of Aluminium Building Components”, é uma das normas que regula a qualidade dos revestimentos deste tipo de aplicações.

Este projecto incide sobre o fenómeno do esbranquiçamento de tintas em pó, avaliado pelo teste de resistência à humidade, parte integrante da norma GSB. Este teste tornou-se obrigatório desde Julho de 2009, e permite avaliar o desempenho de uma tinta em pó quando submetida a uma temperatura de 58 °C e condições de saturação (no que diz respeito à humidade relativa).

O objectivo deste trabalho foi compreender os fenómenos físicos e químicos associados à menor resistência à humidade de tintas em pó, com vista à criação de novas formulações que possam ser homologadas pela norma GSB. Para isso realizaram-se medições de ângulos de contacto, testes de absorção de água e análise FT-IR. Foi também aplicado o método de *time-lag* à permeabilidade aos gases hélio, argón e oxigénio a fim de obter o raio médio dos poros das películas de tinta.

Apesar do fenómeno de esbranquiçamento ocorrer em todas as cores, a variação no eixo claro/escuro entre um padrão e uma amostra, ΔL^* , é maior para as cores escuras do que para as claras, pois existe uma maior diferença de luminosidade em relação ao branco.

Foram alteradas as formulações em termos de aditivos, cargas, número ácido, pigmentos e ceras, além de ter sido estudado o efeito da temperatura de transição vítrea. O efeito destas modificações foi avaliado através do valor de ΔL^* .

Palavras Chave (Tema): revestimentos, tinta em pó, GSB, resistência à humidade, esbranquiçamento, ΔL^*

Abstract

Powder coatings can be found in almost everything surrounding us. The environment regulations have been a key driver of powder coating adoption in some markets, since these coatings have no volatile organic compounds.

The architecture market, especially aluminium building components, is one of powder coatings' application fields, and has been since the seventies. Nowadays, powder coatings represent about 85 % of aluminium coatings and panels in Europe. GSB AL 631, "International Quality Regulations for the Coating of Aluminium Building Components", is one of the regulations for the quality of this kind of coatings.

This project focus on whitening, which is evaluated by a specific test from the GSB regulation: the resistance to moisture test, which became mandatory on July 2009. This test allows the evaluation of the behaviour of a powder coating when submitted to certain temperature and saturation conditions.

The aim of this project was to understand the physical and chemical processes that lead to a poor resistance to moisture, as well as creating new formulations in order to meet this requirement. Tests included measuring contact angles, water absorption tests, FTIR analysis and permeability.

Even though whitening affects every colour, the variation on the light/dark axis, ΔL^* , is higher for darker colours.

Changes in formulations have also been studied, in terms of additives, fillers, resins and curing agents, pigments, waxes, and also the effect of the glass transition temperature. These changes were evaluated according to the value of ΔL^* .

Keywords: coatings, powder coatings, GSB, resistance to moisture, whitening, ΔL^*

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.1.1	Tinta em pó	2
1.1.2	Teste de resistência à humidade.....	4
1.1.3	Hipóteses a estudar.....	6
1.2	Contributos do Trabalho.....	6
1.3	Organização da Tese	7
2	Estado da Arte	8
3	Metodologias Experimentais Utilizadas	10
3.1	Teste de resistência à humidade.....	10
3.1.1	Espectrofotometria do visível.....	11
3.2	Absorção de água	14
3.3	Ângulos de contacto	15
3.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	16
3.5	Método do hiato de tempo - <i>time-lag</i> - Permeabilidade.....	17
4	Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	23
4.1	Resultados do teste de resistência à humidade - Sistema X	23
4.1.1	Efeito dos aditivos	23
4.1.2	Efeito das cargas	25
4.1.3	Resultados da determinação de ângulos de contacto	26
4.1.4	Resultados do teste de absorção de água	27
4.1.5	Resultados da análise FT-IR	28
4.2	Sistema Y	29
4.2.1	Resultados do teste de resistência à humidade	29
4.3	Resultados de permeabilidade	34
5	Conclusões	38
6	Avaliação do Trabalho Realizado	39

6.1	Objectivos Realizados.....	39
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	39
6.3	Apreciação final	40
Anexo 1	Resultados do teste de resistência à humidade para os sistemas X e Y	43
Anexo 2	Ângulo de contacto	47
Anexo 3	FT-IR – Análise de Resíduos a 450 °C	48

Notação e Glossário

A	Área útil da membrana	μm^2
a^*	Coordenada da cor no eixo vermelho-verde de acordo com o modelo CIE $L^*a^*b^*$	
b^*	Coordenada da cor no eixo amarelo-azul de acordo com o modelo CIE $L^*a^*b^*$	
c	Velocidade da luz no vazio	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
d	Diâmetro dos poros	nm
D_{50}	Diâmetro médio das partículas	μm
F_i	Caudal volúmico	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
l	Espessura da membrana	μm
L^*	Coordenada da cor no eixo claro/escuro de acordo com o modelo CIE $L^*a^*b^*$	
L_i^*	Permeabilidade	$\text{m}^3_{\text{PTN}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$
M	Massa molecular	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
m_{final}	Massa final	kg
m_{inicial}	Massa inicial	kg
n	Índice de refração	
N	Fluxo molar	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
P_h	Pressão total do gás na alimentação	Pa
P_l	Pressão total do gás no permeado	Pa
P_{permeado}	Pressão de permeado	Pa
R	Constante dos gases ideais	$\text{m}^3\cdot\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
r_p	Raio médio dos poros	nm
T	Temperatura	K
T_g	Temperatura de transição vítrea	$^{\circ}\text{C}$
V	Volume	m^3
v	Velocidade da luz num dado meio	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
	Volume de gás	m^3
Δa^*	Varição medida no eixo a^* entre um padrão e uma amostra	
Δb^*	Varição medida no eixo b^* entre um padrão e uma amostra	
ΔE	Varição total de cor entre um padrão e uma amostra	
ΔL^*	Varição medida no eixo L^* entre um padrão e uma amostra	
Δm	Varição de massa	%

Letras gregas

ε	Porosidade	
γ_{gl}	Tensão interfacial gás-líquido	
γ_{sg}	Tensão interfacial sólido-gás	
γ_{sl}	Tensão interfacial sólido-líquido	
μ	Viscosidade da tinta	$\text{Kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\Delta\mu_i$	Força directriz	Pa
θ	Ângulo de contacto	$^{\circ}$
τ	Tortuosidade	

Lista de Siglas

CIE	Commission Internationale de L'éclairage
CIN	Corporação Industrial do Norte, S.A.
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DEQ	Departamento de Engenharia Química
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
LEPAE	Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia
HAA	β -hidroxialquilamida
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PVC	Pigment Volume Concentration
QUALICOAT	Association of Quality Control in the Lacquering, Painting, and Coating Industry
RAL	Rationelle Arbeitsgrundlagen für die praktiker des Lack
UV	Radiação Ultravioleta

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Os revestimentos por pintura estão presentes em quase tudo o que nos rodeia diariamente. Podemos encontrá-los, por exemplo, no nosso escritório (desde a secretária ao computador, telefone, prateleiras nas paredes ou até mesmo armários) e em nossa casa (nos electrodomésticos, móveis, etc). Os revestimentos de pintura são utilizados para fins de protecção, decoração, ou ambos [1].

As tintas em pó são um dos revestimentos por pintura utilizados, e representam 20 % do mercado de tintas industriais na Europa Ocidental. Este facto deve-se em grande parte ao conceito dos 4 E's introduzido por Bocchi [2]:

- Ecologia
- Excelente acabamento
- Economia
- Energia

Um dos aspectos que tem contribuído de forma determinante para a adopção das tintas em pó em alguns mercados é a legislação ambiental, da qual se podem salientar dois tipos relevantes: as normas de emissões aéreas que limitam a quantidade de compostos orgânicos voláteis (COVs), e as regulamentações de resíduos sólidos que limitam o tipo e a quantidade de resíduos que podem ser libertados pela indústria [2, 3].

O mercado da arquitectura, em especial ao nível das caixilharias de alumínio, é um dos campos de aplicação das tintas em pó, estando estas presentes neste mercado desde a década de setenta. Actualmente, os revestimentos de tinta em pó correspondem a cerca de 85 % dos painéis e revestimentos em alumínio a nível europeu [4].

Com vista a promover a qualidade dos revestimentos de alumínio em aplicações de arquitectura, surgiram especificações, nomeadamente ao nível da produção, produto, e testes a realizar [5]. A nível europeu, destacam-se duas organizações com vista à especificação, aprovação e classificação de qualidade dos componentes de alumínio para construção: a QUALICOAT e a GSB International [6].

Este projecto incide sobre o fenómeno do esbranquiçamento de tintas em pó, avaliado pelo teste de resistência à humidade, parte integrante da norma GSB AL 631. Este teste tornou-se obrigatório desde Julho de 2009, e permite avaliar o desempenho de uma tinta em

pó quando submetida a uma temperatura de 58 °C e condições de saturação (no que respeita à humidade relativa) [7].

1.1.1 Tinta em pó

As tintas em pó tiveram a sua origem em 1950, sendo utilizadas como revestimento de peças que necessitavam de uma camada de protecção com elevada espessura, nomeadamente ao nível de isolamentos de fios eléctricos e revestimentos de tubos [8].

À excepção dos solventes, os constituintes das tintas em pó são semelhantes aos das tintas líquidas, ou seja, resinas, agentes de cura (ou endurecedores), cargas, pigmentos e aditivos.

Existem dois tipos de revestimentos de tinta em pó: termoplásticas ou termoendurecíveis, de acordo com as características das resinas presentes na sua formulação. As tintas em pó termoplásticas foram as primeiras a ser produzidas, sendo usadas para fins de protecção, nomeadamente na obtenção de melhores resultados em protecção anti-corrosiva e isolamento eléctrico, e não como revestimentos decorativos. As resinas termoplásticas fundem quando são submetidas a temperaturas elevadas, mantendo no entanto a mesma composição química quando solidificam, após o arrefecimento. São resinas que apresentam um elevado peso molecular, o que dificulta o processo de micronização das partículas para posterior aplicação. A principal via de aplicação destas tintas é a técnica de leito fluidizado, e normalmente obtêm-se revestimentos de elevada espessura.

As tintas em pó termoendurecíveis são as mais utilizadas, sendo que no ano de 2008 corresponderam a 90 % do mercado de tintas em pó nos Estados Unidos. Estas tintas têm características bastante diferentes das tintas em pó termoplásticas, uma vez que as resinas termoendurecíveis, apesar de apresentarem um menor peso molecular, polimerizam com os agentes de cura, o que origina um produto de estrutura complexa, e que apresenta um elevado peso molecular, tornando-se num filme de tinta estável. Trata-se de um processo químico, irreversível, e um novo aumento de temperatura não provoca a fusão da tinta. O processo de aplicação mais comum de tintas em pó termoendurecíveis é a electrodeposição, conseguido através da utilização de pistolas electrostáticas que permitem obter filmes com menor espessura e com melhores características do que as tintas em pó termoplásticas [4, 9, 10]. As tintas em pó produzidas na CIN são do tipo termoendurecíveis.

Em seguida será feita uma descrição de como as propriedades dos constituintes das tintas em pó afectam a qualidade do produto final.

A escolha da resina é muito importante, uma vez que dela dependem as propriedades básicas de uma tinta em pó, como por exemplo o ponto de fusão, brilho e resistência química. Os tipos de resinas mais utilizados incluem as epoxi, poliéster, acrílicas e poliuretanos. Este trabalho incide sobre as resinas do tipo poliéster.

Os agentes de cura, ou endurecedores, alteram o tipo de estrutura polimérica formada com a resina, a uma dada temperatura. Isto reflecte-se também no nível de brilho, bem como efeitos estruturais e de textura. O endurecedor deve ser inerte à temperatura ambiente, reagindo completamente a temperaturas entre 100 °C e 180 °C. A β -hidroxialquilamida (HAA) é o endurecedor mais utilizado actualmente.

Os pigmentos são componentes orgânicos, inorgânicos ou mistos, bem como insolúveis e coloridos, sendo usados para efeitos decorativos. Devem ser resistentes ao calor, a fim de evitar a ocorrência de alterações ao nível da cor durante o processo de cura.

As cargas são substâncias inorgânicas de densidade elevada, usadas para dar ‘corpo’ à tinta. Devem ser utilizadas de forma a não prejudicar a qualidade do filme.

Depois de ter sido feita uma selecção dos componentes de cada uma das categorias referidas, por vezes é ainda necessário modificar determinadas propriedades do filme de tinta, de forma a que seja adequado às condições de cura e aplicação. Para isso recorre-se aos aditivos, componentes utilizados em pequenas quantidades para, por exemplo, alterar as forças electrostáticas, o brilho, condutividade, dureza da superfície, entre outras propriedades.

O processo de produção de uma tinta em pó assenta em três fases: pré-mistura, extrusão e micronização.

Numa primeira fase, os componentes da tinta são pesados e posteriormente alimentados a um pré-misturador, de onde resulta uma mistura macroscopicamente homogénea. Esta mistura é então alimentada de forma contínua a uma extrusora, mantida a uma temperatura entre 70 °C e 120 °C, onde se dá a fusão da resina, que irá então envolver os outros componentes. Daqui resulta uma mistura homogénea que é então arrefecida até solidificar, sendo em seguida triturada em pastilhas de tinta. As pastilhas são depois moídas até à distribuição granulométrica pretendida. Por fim, é utilizado um ciclone e um peneiro para eliminar as partículas de maiores dimensões, que afectariam o aspecto visual do filme de tinta, e as partículas demasiado pequenas, responsáveis por problemas aquando da aplicação, nomeadamente a formação de aglomerados [10, 11].

Na Figura 1 é apresentado um esquema do processo de produção de tintas em pó.

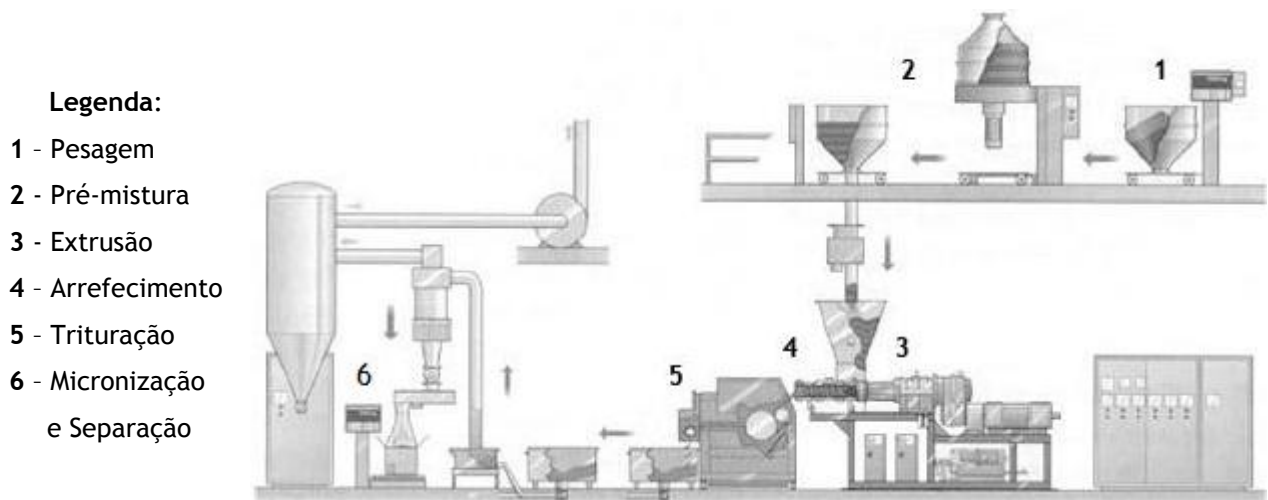


Figura 1 - Esquema do processo de fabrico de tintas em pó (adaptado de [11])

1.1.2 Teste de resistência à humidade

A Comissão Internacional de Iluminantes (Commission International de L'Eclairage) estabeleceu, em 1976, o modelo de cor CIE $L^*a^*b^*$ [10, 11], segundo o qual cada cor pode ser representada num sistema de eixos tridimensional. Nesse sistema, representado na Figura 2, as cores são expressas em termos de eixos verde-vermelho (a^*), azul-amarelo (b^*) e claro-escuro (L^*), sendo que este último corresponde à luminosidade. O valor máximo do eixo L^* corresponde a 100, para a cor branca, e o mínimo é 0, para a cor preta, enquanto os eixos a^* e b^* não têm valores limites.

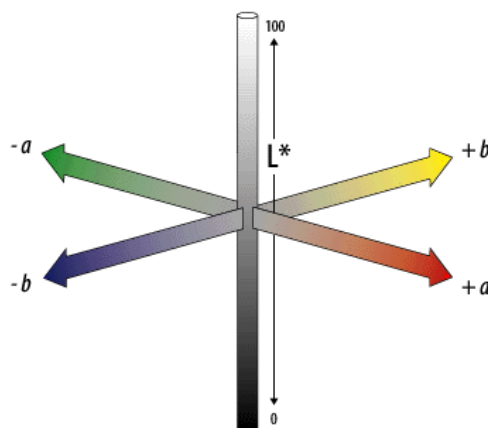


Figura 2 - Modelo de cor CIE $L^*a^*b^*$ [12].

Para quantificar a diferença entre uma amostra e o padrão respectivo para cada um dos eixos referidos, recorre-se aos valores de Δa^* , Δb^* e ΔL^* . Assim, o valor de ΔE é definido como a diferença total de cor, e pode ser determinado pela equação 1:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (1.1)$$

Com vista a estabelecer referências para as diferentes cores, foram criados diversos catálogos. Na indústria, o catálogo mais usado é o RAL (Rationelle Arbeitsgrundlagen für die praktiker des Lack) [13].

A norma GSB AL 631 define um valor de ΔL^* máximo estabelecido para cada uma das diferentes cores que constituem o catálogo RAL [7].

Ao realizar o teste de resistência à humidade (58 °C e condições de saturação, no que diz respeito à humidade) a um determinado revestimento de tinta em pó, verifica-se a ocorrência de um esbranquiçamento da cor, quantificável através do valor de ΔL^* , tal como se pode verificar na Figura 3. De referir também que, ao submeter esse mesmo revestimento a um aumento de temperatura e ar seco, o esbranquiçamento anteriormente observado desaparece, o que demonstra que este é um fenómeno reversível.

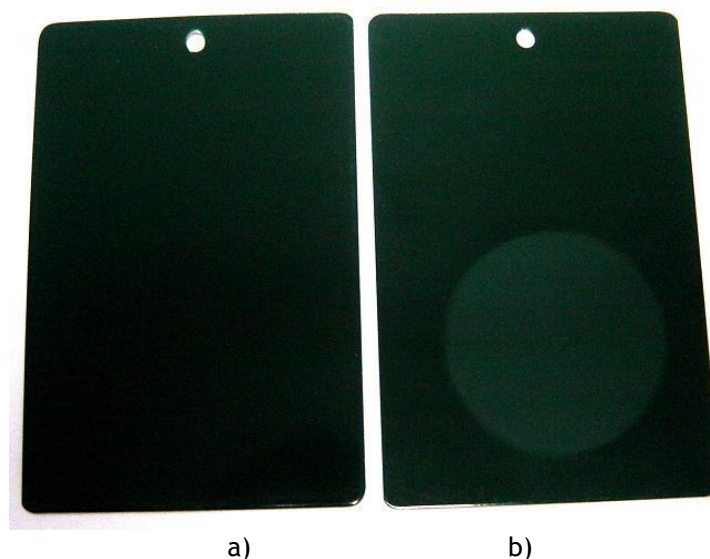


Figura 3 - Placa metálica pintada (cor RAL 6005) antes, a), e depois, b), da realização do teste de resistência à humidade

1.1.3 Hipóteses a estudar

A fim de compreender o fenómeno do esbranquiçamento de tintas em pó resultantes do teste de resistência à humidade, formularam-se hipóteses sobre causas possíveis. Essas hipóteses, bem como as metodologias desenvolvidas, encontram-se descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Variáveis a analisar, sua influência no esbranquiçamento da cor, e técnicas de análise a utilizar

Variáveis	Possível causa do esbranquiçamento	Técnica de análise	
Tipos de aditivos	Tensão superficial	Teste de resistência à humidade	
	Presença de nanopartículas		
Tipos de carga	Tamanho das partículas		
	Forma das partículas		
Número ácido	Reacção com a resina incompleta / densidade de reticulação		
Quantidade de pigmento	Concentração volúmica de pigmento		
Ceras	Permitem a penetração de água		
Temperatura de transição vítrea	Densidade de reticulação / mobilidade das cadeias poliméricas		
Tensão superficial			Ângulo de contacto
Penetração de água	Afinidade com água		Teste de absorção de água
Regime de cura	Cura incompleta	FT-IR	

1.2 Contributos do Trabalho

Este trabalho permitiu uma melhor compreensão dos fenómenos físicos e químicos associados à menor resistência à humidade de tintas em pó. De referir que, apesar do fenómeno de esbranquiçamento ocorrer em todas as cores, os valores de ΔL^* são maiores para as cores escuras do que para as claras, pois existe uma maior diferença de luminosidade em relação ao branco.

Foi também desenvolvido um método de medição de permeabilidade de tintas em pó.

1.3 Organização da Tese

A presente tese é constituída por seis capítulos.

No primeiro capítulo, a introdução, são apresentados os aspectos teóricos relacionados com o presente estudo, sendo feito também um enquadramento dos objectivos e enunciados os métodos utilizados, para além dos aspectos inovadores associados à tese.

No segundo capítulo, estado da arte, está presente o resultado da pesquisa e recolha de informações relacionadas com o tema deste trabalho.

No terceiro capítulo é feita a descrição dos diferentes métodos utilizados para obtenção de resultados.

Os resultados obtidos, bem como a discussão destes, são apresentados no capítulo quatro.

No quinto capítulo são expostas as conclusões obtidas através da análise dos resultados.

Finalmente, no capítulo seis é feita uma reflexão acerca do trabalho realizado, e também sugestões de trabalho a desenvolver no futuro.

2 Estado da Arte

A norma GSB AL 631, da qual faz parte o teste de resistência à humidade, tornou-se obrigatória a partir de Julho 2009, pelo que o facto de este ser um assunto ainda recente está associado ao número reduzido de publicações científicas relacionadas com este tema.

De acordo com a patente Powder Coating Composition de 1996 [14], uma tinta composta por uma resina acrílica, um modificador de superfície e um ácido carboxílico polivalente - usado para facilitar o processo de cura do material - apresenta uma boa resistência à intempérie, bem como poder de bloqueio, podendo ser curada a baixa temperatura.

Por sua vez, McConkey et al. [15] publicaram um artigo no qual referem um novo método para produção de tintas em pó impermeáveis à água, e com maior resistência ao impacto, em substratos metálicos. Para isso, é promovido o aquecimento da superfície metálica com uma resina, acima da temperatura de transição vítrea, formando-se uma primeira camada. É então adicionada uma mistura de resina e partículas sólidas finamente divididas, com vista à formação de uma segunda camada, antes que ocorra a gelificação. Depois disso, fundem-se as duas camadas de tinta, de onde resulta uma camada homogénea, reforçada por partículas sólidas.

Já em 1998, Lu et al. [16] publicaram um artigo no qual defendem que a matriz polimérica e as cargas afectam a absorção de humidade pelos compósitos poliméricos. Verificaram também que a resistência à humidade é maior ao combinar silicone com nitrato de boro.

Os artigos e patentes referidos enunciam formulações de tintas que apresentam resistência à humidade; no entanto, essas publicações não estão associadas com o fenómeno de esbranquiçamento propriamente dito. Além disso, não são fornecidos dados relativos à temperatura.

De referir também o trabalho desenvolvido por Sandra Miranda [17] no âmbito da sua dissertação, o que permitiu obter uma formulação de tinta em pó que cumpre o requisito da norma GSB, para o teste de resistência à humidade. A Tabela 2 apresenta um resumo do que foi estudado no âmbito desse trabalho.

Tabela 2 - Resumo do trabalho desenvolvido anteriormente [17]

Parâmetro	Possível causa para o esbranquiçamento	Técnica de análise
Quantidade de endurecedor	Reacção com a resina não ser completa / densidade de reticulação	Teste de resistência à humidade
Regime de cura	Cura incompleta / densidade de reticulação	DSC
Tipos de carga	Tamanho das partículas	Permeabilidade, SEM
	Forma das partículas	
	Tratamento superficial	
Micro fissuras	Permitem a penetração de água	SEM, AFM

No final do mês de Março, terá lugar o European Coatings Show 2011, em que o programa inclui uma palestra com o título “Conceito de partículas para tintas em pó com maior resistência ao esbranquiçamento” [18]. O resumo disponibilizado enuncia a importância das ligações covalentes entre pigmentos, cargas e resina como um impedimento à penetração de água que provoca o esbranquiçamento.

3 Metodologias Experimentais Utilizadas

3.1 Teste de resistência à humidade

Para realizar o teste de resistência à humidade, de acordo com a norma GSB AL 631 [7], são colocados no suporte metálico pintado 5 papéis de filtro (S & S N° 595) com um diâmetro de 55 mm. Os papéis de filtro são então saturados com $1,5 \pm 1$ mL de água destilada, sendo depois cobertos com um vidro de relógio. Utiliza-se fita-cola para garantir que apenas a área em estudo fique exposta às condições do teste.

Posteriormente coloca-se o suporte numa estufa pré-aquecida a 58 ± 2 °C durante 4 horas \pm 5 minutos. Passado esse tempo, retiram-se os suportes da estufa, permitindo um arrefecimento à temperatura ambiente durante um período de 15 minutos. Retira-se então o vidro de relógio e papéis de filtro, e a amostra é mantida a 23 ± 2 °C durante 20 a 22 horas. Por fim, é lido o valor de ΔL^* [19].

Nos testes de resistência à humidade realizados na CIN foi usada água desionizada (condutividade inferior a 4 μ S), uma pipeta *Microman-Gilson*, vidros de relógio com diâmetro de 6 cm e papéis de filtro *Whatman* n° 1.

A Figura 4 ilustra as diferentes fases do teste.

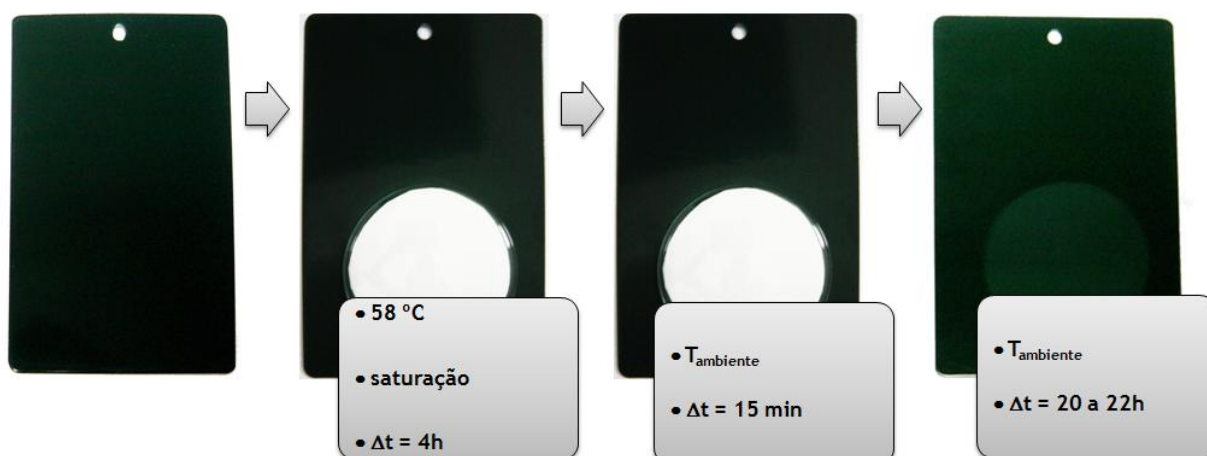


Figura 4 - Procedimento para realização do teste de resistência à humidade (nota: optou-se por não incluir a fita-cola nas fotografias com vista a facilitar a visualização da imagem)

A determinação dos valores de ΔL^* foi feita através da utilização de um espectrofotômetro *Color-Eye 3100* (Figura 5), com iluminante D_{65} (que permite representar a luz do dia a um ângulo de 10°).

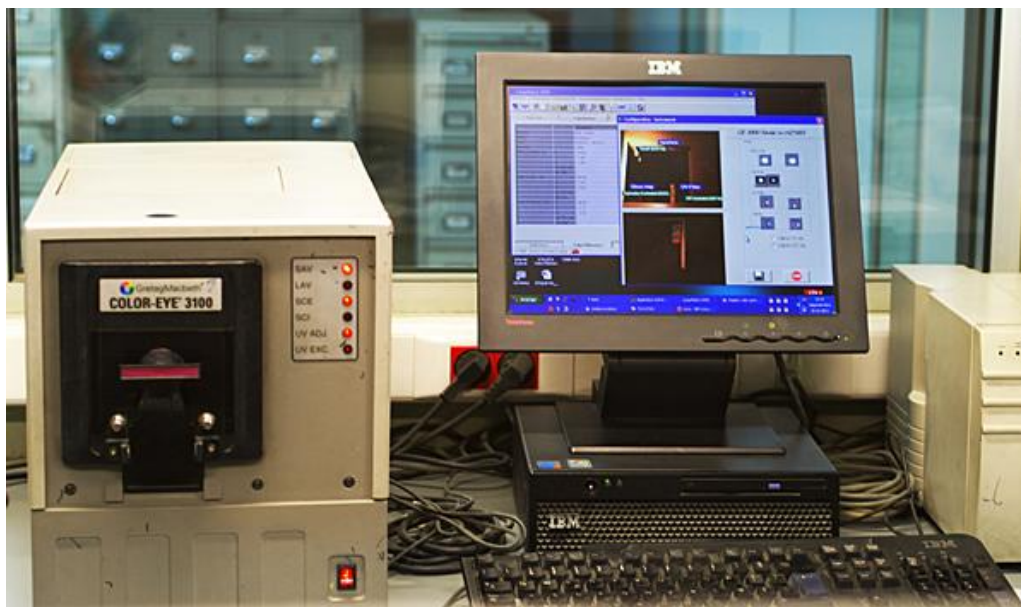


Figura 5 - Espectrofotômetro utilizado na medição dos ΔL^*

A fim de evitar que o brilho da tinta afectasse a medição dos valores de ΔL^* , realizaram-se as leituras com especular excluída. Os dados apresentados resultam do valor médio obtido em duas placas, com três leituras para cada uma delas.

Foi verificado anteriormente [17] que o teste de resistência à humidade, além de reversível, é também reproduzível.

3.1.1 Espectrofotometria do visível

O espectro electromagnético pode ser dividido em diversas regiões, de acordo com os diversos valores de comprimento de onda. Assim, a luz visível corresponde a uma banda estreita, cujos comprimentos de onda se situam entre os 380 e 730 nm.

É possível observar na Figura 6 o que acontece quando um feixe de luz incide sobre uma determinada superfície.

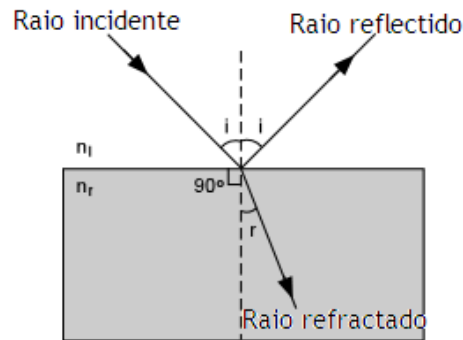


Figura 6 - Representação esquemática dos fenômenos de reflexão e refração (adaptado de [20]).

Além de reflectido ou refractado, o feixe de luz pode também ser absorvido pelo corpo sobre o qual a luz incide.

A radiação que os objectos emitem ou, na maioria das situações, reflectem é o que nos permite vê-los. Para objectos cuja superfície é plana, a reflexão da luz dá-se apenas numa direcção, e que normalmente corresponde ao que é enunciado na lei da reflexão, segundo a qual o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência. No entanto, a maior parte dos objectos apresenta uma reflexão difusa, em que a luz é reflectida em todas as direcções.

A refração ocorre quando a luz passa de um determinado meio para o outro, o que faz com que a sua velocidade se torne diferente. A velocidade da luz num dado material está relacionada com o chamado índice de refração, n , traduzido pela Equação 2:

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.2)$$

em que n é o índice de refração, c a velocidade da luz no vácuo ($3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) e v a velocidade da luz no meio em estudo [21].

O índice de refração de um determinado material varia com o comprimento de onda da radiação, uma vez que os átomos que constituem um material interagem de forma diferente com os diversos comprimentos de onda. Isto leva à ocorrência do fenómeno de dispersão, um efeito óptico que não é mais do que a decomposição da luz branca nas diversas cores do espectro visível. Este é o fenómeno observado aquando da incidência de um raio de luz branca sobre um prisma triangular de vidro, tal como se pode ver na Figura 7.

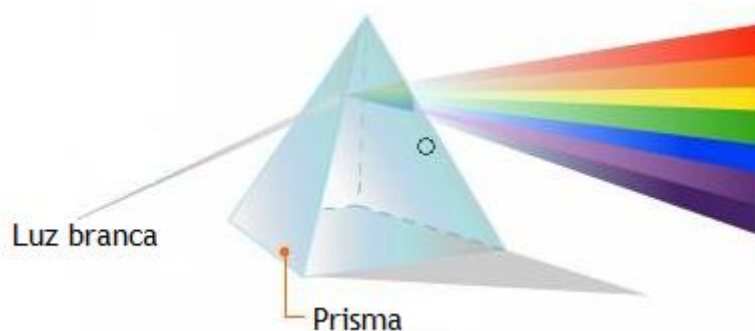


Figura 7 - Representação esquemática do fenómeno de dispersão (adaptado de [22]).

A espectrofotometria é a medição da quantidade de luz reflectida ou transmitida por um material em função do comprimento de onda da radiação, podendo ser limitada a determinadas zonas do espectro, nomeadamente ultravioleta e visível. A região do visível está compreendida entre os comprimentos de onda de 400 a 700 nm, sendo esta zona muito utilizada em colorimetria [23].

Na espectrofotometria recorre-se a um espectrofotómetro, ou seja, um fotómetro que permite medir a intensidade em função do comprimento de onda da fonte de luz. Assim, é possível fazer uma comparação quantitativa da fracção de luz emitida por uma determinada amostra relativamente a um padrão [23, 24].

Utilizando uma lâmpada xénon como fonte de luz para iluminar a amostra, é emitida radiação electromagnética nas regiões UV e visível do espectro. Quando se pretende obter dados relativos apenas ao comprimento de onda da região do visível, usa-se um filtro da radiação UV, o monocromador, que irá promover a decomposição da luz nos diversos comprimentos de onda, focando aqueles que são pretendidos sobre a amostra. A amostra é então atravessada pela radiação, que chega posteriormente ao detector, onde é feito o registo da intensidade da luz reflectida [17].

Tal como referido no subcapítulo 1.1.3, foram colocadas várias hipóteses com vista a procurar compreender o fenómeno de esbranquiçamento das tintas em pó. Enunciam-se em seguida as diferentes técnicas utilizadas.

3.2 Absorção de água

Uma vez que o esbranquiçamento de tintas em pó ocorre em condições de saturação, formulou-se a hipótese do fenómeno se dever à incorporação de água na tinta. Assim, isso poderia reflectir-se num aumento de massa da película de tinta, para além do efeito visual associado ao esbranquiçamento.

A fim de verificar esta hipótese, foi aplicada tinta em pó nas duas faces de suportes de ferro. Foi determinada a massa desses suportes, sendo estes posteriormente imersos numa tina com água a 70 °C durante 24h. No final do ensaio, os suportes foram retirados da tina, tendo sido retirada a água que permaneceu à superfície. Por fim, procedeu-se a uma nova pesagem, com vista a calcular a variação de massa para cada um dos ensaios em estudo através da Equação 3.1.

$$\Delta m (\%) = \frac{m_{inicial}}{m_{final}} \times 100 \quad (3.1)$$

Na Figura 8 é possível observar o aspecto da película de tinta antes e depois de ser submetida ao teste de absorção de água.



Figura 8 - Suporte com tinta a) antes e b) após o teste de absorção de água (imagem relativa ao ensaio 11)

Este teste promove um efeito acelerado do esbranquiçamento, sendo mais agressivo do que o teste de resistência à humidade que faz parte da norma GSB.

3.3 Ângulos de contacto

A qualidade da película de tinta em pó está muitas vezes associada ao aspecto da superfície. Isto está relacionado com os processos de molhagem e espalhamento que ocorrem durante a formação dessa película, e depende especialmente da tensão superficial (força directriz) e da viscosidade (resistência).

No que diz respeito à tensão superficial, os requisitos são especialmente complexos. Por um lado, uma tensão superficial baixa favorece o processo de molhagem do substrato. Mas para valores muito baixos surgem imperfeições à superfície, o chamado efeito ‘casca de laranja’. No caso de valores de tensão superficial elevados, o espalhamento é favorecido, mas quando os valores são elevados isso pode prejudicar a molhagem, podendo ocorrer a formação de crateras, ou outros defeitos. Assim, a tensão superficial de uma tinta em pó deve ser otimizada de forma cuidada. Os ajustes podem ser feitos ao incluir na formulação compostos que melhorem o espalhamento, bem como ao alterar a composição da resina [25].

A tensão superficial está directamente relacionada com o ângulo de contacto, tal como definido pela equação de Young [11]:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{gl} + \gamma_{sl} \theta \quad (3.2)$$

onde γ_i representa a tensão interfacial, os índices sg , gl e sl representam, respectivamente, sólido-gás, gás-líquido e sólido-líquido, e θ o ângulo de contacto. Este último encontra-se esquematizado na Figura 9.

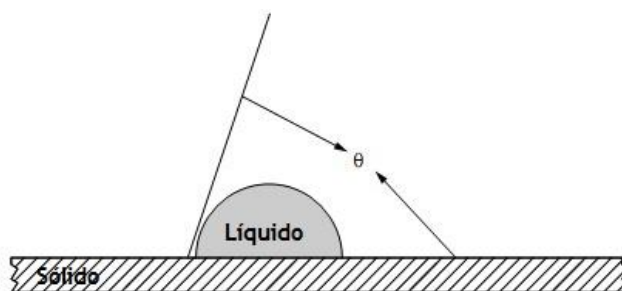


Figura 9 - Ângulo de contacto (adaptado de [26])

Para determinar os ângulos de contacto, foi colocada uma gota de água na superfície de uma placa previamente pintada, sendo a gota fotografada de forma a possibilitar a visualização do ângulo de contacto. Depois disso, recorreu-se ao software *MB-Ruler* para uma medição aproximada dos valores dos ângulos de contacto.

Na Figura 10 é possível observar uma das imagens usadas na determinação dos ângulos de contacto.

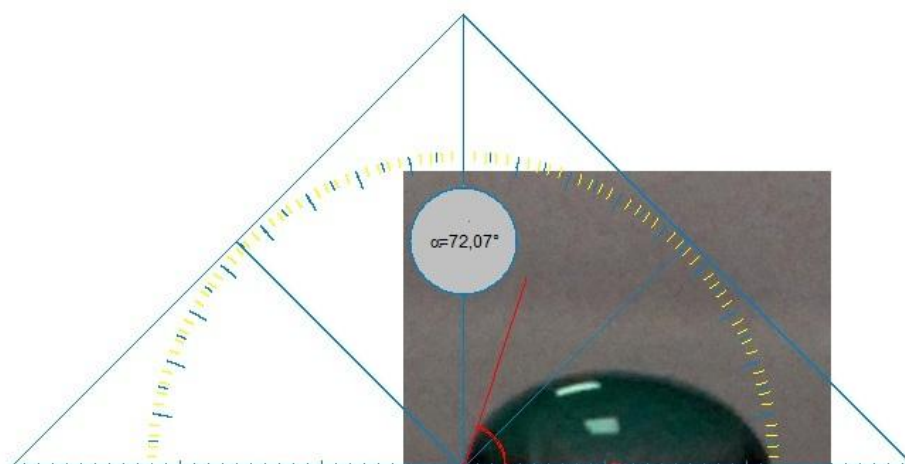


Figura 10 - Método usado para determinação dos ângulos de contacto (imagem relativa ao ensaio 2)

O valor do ângulo de contacto θ é dado pela posição da recta a vermelho relativamente ao plano horizontal (base do triângulo azul).

3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito útil na caracterização de tintas, sendo uma maneira eficiente e atractiva em termos de custos para obtenção de informações. Este tipo de estudo pode indicar qual a direcção a tomar em termos da informação ou tecnologias necessárias para resolver um determinado problema. Existe uma colecção extensa de espectros disponíveis para referência, e quase todos os componentes das tintas podem ser identificados através da espectroscopia de infravermelho, sendo esta especialmente útil para polímeros. Esta técnica permite detectar alterações, nomeadamente ao nível da cura, que possam ocorrer na tinta. É também possível fazer o controlo de qualidade de matérias-primas, bem como monitorizar o processo e as formulações. As bandas de absorção são específicas relativamente aos grupos funcionais, o que permite analisar uma amostra sob o ponto de vista estrutural.

Na Figura 11 é possível ver um exemplo de um espectro de infravermelho, estando representado no eixo das ordenadas a radiação transmitida ou absorvida por uma amostra, e no eixo das abcissas o respectivo comprimento de onda.

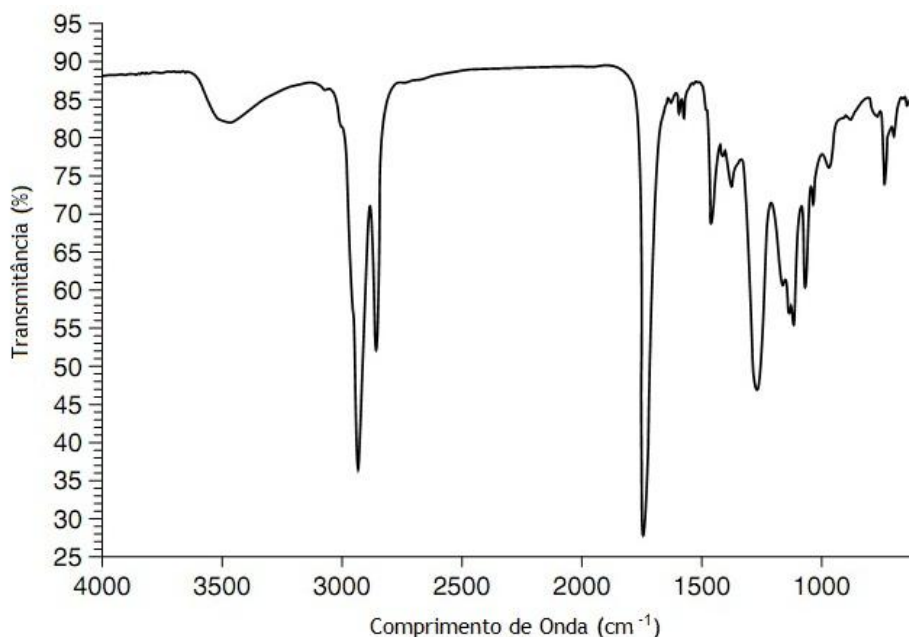


Figura 11 - Espectro de infravermelho de uma resina alquídica presente numa tinta de exterior

Todas as substâncias absorvem a radiação infravermelha em frequências diferentes, pelo que o seu espectro de infravermelho é único, diferenciando uma molécula da outra. No caso do espectro de uma mistura, este resultará do somatório dos espectros dos diferentes componentes que constituem a amostra, excepto para ligações por pontes de hidrogénio, ou na presença de reacções químicas.

Assim, o espectro de infravermelho pode ser usado para estudar a ocorrência de alterações em revestimentos, bem como defeitos ou degradações sofridas por acção do tempo, temperatura, ou condições adversas [27].

3.5 Método do hiato de tempo - *time-lag* - Permeabilidade

O método *time-lag* foi utilizado no intuito de determinar a permeabilidade de películas de tinta - nomeadamente ao hélio, oxigénio e argón - quando sujeitos a um gradiente de pressão entre as câmaras de alimentação e permeado. Além disso, pretendeu-se também determinar o raio médio dos poros dos revestimentos em estudo.

O suporte utilizado para aplicação da tinta em estudo é uma placa de cerâmica porosa, tal como se pode ver na Figura 12.



Figura 12 - Placa cerâmica a) original e b) após aplicação da amostra de tinta em estudo [17]

As amostras foram colocadas numa célula de permeabilidade, cuja representação esquemática se encontra na Figura 13.

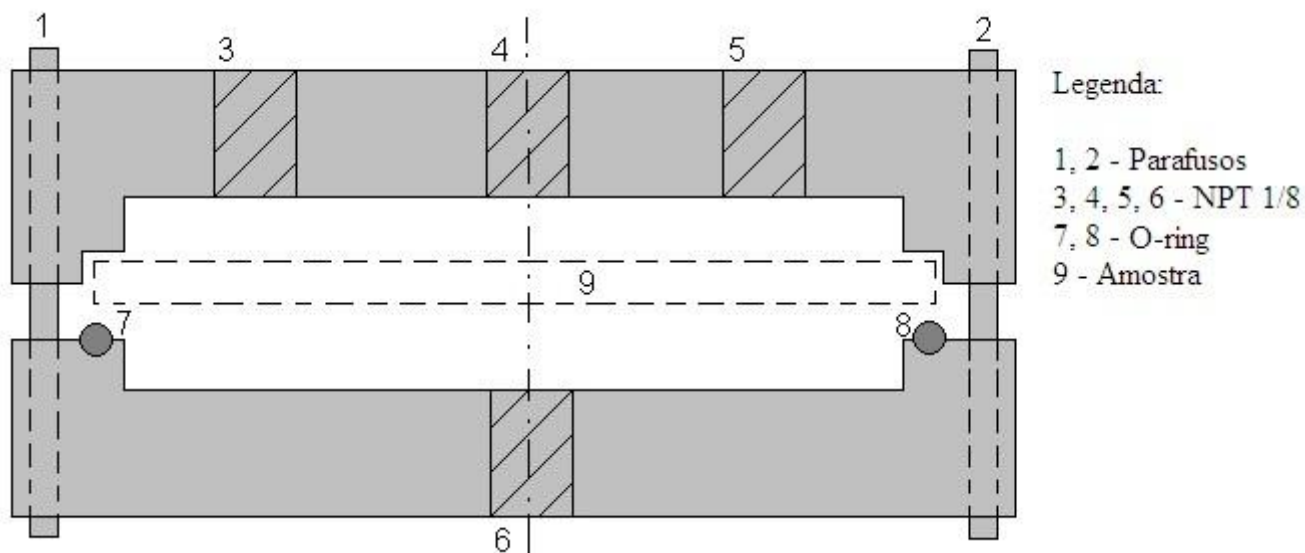


Figura 13 - Esquema representativo da célula utilizada nos ensaios de permeabilidade (adaptado de [17])

Os ensaios de permeabilidade foram realizados numa unidade experimental do laboratório LEPAE-DEQ-FEUP. A Figura 14 corresponde a uma fotografia dessa unidade experimental, com destaque para a câmara de alimentação e tanque de permeado.

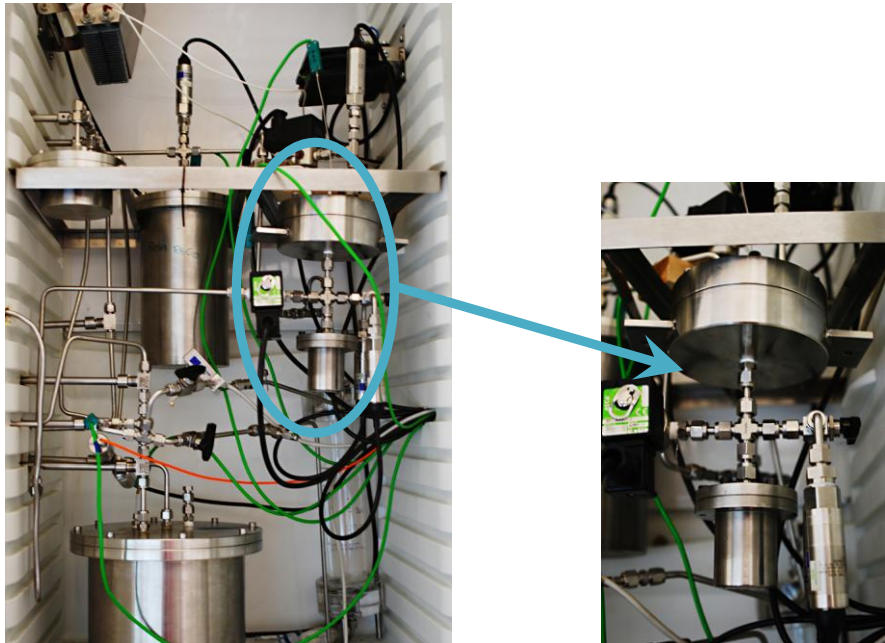


Figura 14 - Instalação experimental utilizada nos ensaios para determinação de permeabilidade a gases

É apresentada na Figura 15 uma representação esquemática da instalação, para uma melhor compreensão do seu funcionamento.

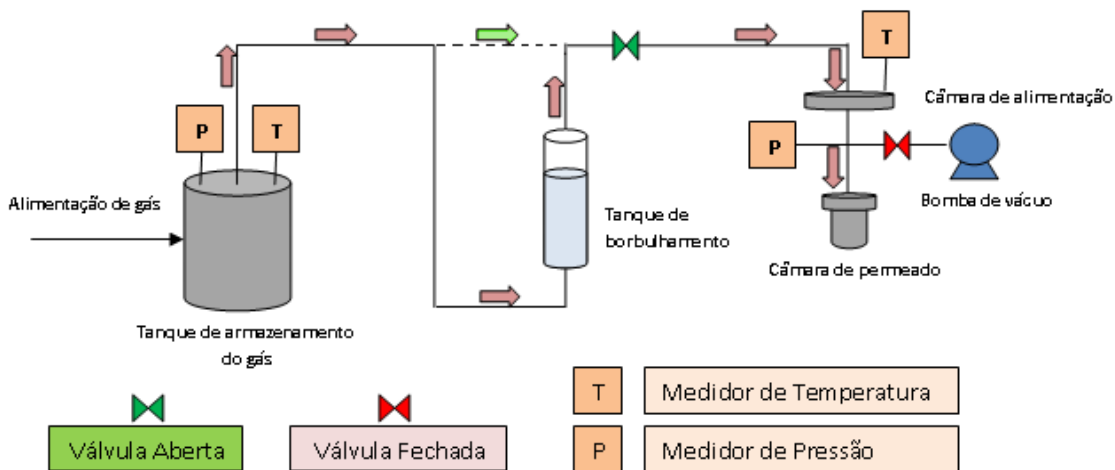


Figura 15 - Esquema da instalação experimental utilizada nos ensaios para determinação de permeabilidade a gases [28]

Verifica-se que a instalação é constituída por um tanque de armazenamento, duas câmaras (uma de alimentação e outra de permeado), diversas válvulas e uma bomba de vácuo, que permite efectuar a limpeza do sistema entre ensaios. Duas das válvulas são controladas através de uma interface com o computador. As posições descritas na Figura 15

correspondem a um ensaio em curso, devendo estas ser invertidas aquando da limpeza do sistema.

As setas rosa representam o caminho percorrido pelo gás nos ensaios com gás húmido (100 % de saturação); para os ensaios com gás seco, existe um *bypass* ao tanque de borbulhamento, representado pela seta verde e linha a tracejado.

Nos ensaios com gás húmido, a câmara de alimentação deverá estar humidificada, e pretende-se que a permeação do gás seja monocomponente. Assim, o gás de alimentação deverá estar saturado, pelo que passa pelo tanque de borbulhamento, além de ser necessário colocar um volume conhecido (25 mL) de água na câmara de permeado. Este procedimento impede que a permeação de gás seja multicomponente, o que resultaria numa mistura de gás e água na câmara de alimentação, traduzindo-se na leitura de resultados incorrectos.

Inicialmente, alimenta-se o gás que se pretende utilizar ao tanque de armazenamento, até ser atingida a pressão pretendida. A diferença de pressão entre as duas câmaras, alimentação e permeado, faz com que o gás seja conduzido através da película de tinta.

Os medidores de pressão e temperatura presentes na instalação encontram-se ligados a um computador, e a aquisição de dados ao longo dos ensaios pode ser feita através de uma interface em *Labview*®. Os dados relativos à variação da pressão de permeado em função do tempo podem ser depois exportados para o *Microsoft Excel*, a fim de determinar posteriormente os parâmetros pretendidos.

Numa primeira fase, os gases utilizados foram o árgon e o hélio, pois para além de possuírem uma geometria esférica e simétrica, são também gases pouco reactivos, ou inertes. Posteriormente foi também utilizado o oxigénio, uma vez que apresenta dimensões intermédias em relação ao hélio e ao árgon, favorecendo a determinação do raio médio dos poros do revestimento de tinta. Na Tabela 3 estão patentes as propriedades dos gases relevantes.

Tabela 3 - Massa molecular e viscosidade a 20 °C e 1 atm para o Hélio, Oxigénio e Árgon [29]

Gás	Massa Molecular (g·mol ⁻¹)	Viscosidade a 20 °C (kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹)
Hélio	4,003	1,98 x 10 ⁻⁵
Oxigénio	31,999	2,00 x 10 ⁻⁵
Árgon	39,944	2,22 x 10 ⁻⁵

A permeabilidade de uma membrana a um gás corresponde à razão entre o fluxo de gás que atravessa a membrana e a força directriz a ele associado, por unidade de espessura desta [30]:

$$L_i = \frac{F_i / A}{\Delta\mu_i / l} \quad (3.3)$$

em que L_i é a permeabilidade, F_i o caudal volúmico de i , A a área útil da membrana, $\Delta\mu_i$ a força directriz e l a espessura da membrana.

Na permeação gasosa de gases puros, a força directriz do transporte de massa é devida essencialmente à diferença entre pressão de permeação e de permeado, ou seja:

$$\Delta\mu_i = (P_h - P_l) \quad (3.4)$$

A permeabilidade será então dada por:

$$L = \frac{1}{A} \frac{F}{(P_h - P_l)/l} \quad (3.5)$$

onde P_h e P_l são, respectivamente, as pressões totais de alimentação e permeado.

O caudal volumétrico do gás (F) pode ser calculado através da seguinte equação [28]:

$$F = \frac{V V_m}{RT} \frac{dP_l}{dt} \quad (3.6)$$

onde V é o volume do tanque de permeado, V_m o volume molar, R a constante dos gases ideais e T a temperatura da câmara de alimentação.

Substituindo a equação (3.6) na equação (3.5), e assumindo que a diferença de pressões entre câmaras é constante, calcula-se o valor da permeabilidade, em que $\frac{dP_l}{dt}$ corresponde ao declive da recta que representa a variação de pressão de permeado em função do tempo.

$$L = \frac{V V_m}{RT} \frac{1}{A} \frac{l}{(P_h - P_l)} \frac{dP_l}{dt} \quad (3.7)$$

A permeabilidade L é expressa em $\text{m}^3_{\text{PTN}} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Neste trabalho considera-se que o transporte de massa pode ocorrer apenas por dois mecanismos de transporte de massa: difusão de Knudsen e escoamento viscoso. O raio dos poros pode então ser calculado através da Equação 3.8:

$$\frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k} = \frac{\varepsilon}{l\tau} r_p + \frac{\varepsilon}{l\tau} \frac{r_p^2}{16} \frac{(P_h - P_l)}{\mu v_k} \quad (3.8)$$

onde $v_k = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$, N é o fluxo de gás, R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura absoluta, ε a porosidade, τ a tortuosidade, r_p o raio médio dos poros e μ a viscosidade [30].

4 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

Ao longo deste projecto foram estudados dois sistemas de resinas com características diferentes. O sistema X, do qual fazem parte resinas poliéster, e endurecedores amida e epoxi, e o sistema Y, com uma resina poliéster e endurecedor amida. No ensaio de referência dos dois sistemas foi usada a mesma carga, C_1 . Realizaram-se os testes em suportes metálicos pintados com a tinta a estudar através de pistola electrostática, e o regime de cura utilizado foi de 200 °C durante 10 minutos.

Os testes de resistência à humidade foram realizados para a cor RAL 6005 (verde-escuro). Esta é uma das cores em que os valores de ΔL^* se afastam mais do limite definido pela norma GSB AL 631. Isto traduz-se numa maior diferença entre as zonas com e sem esbranquiçamento. O valor limite de ΔL^* para a cor RAL 6005 é de ± 4 .

4.1 Resultados do teste de resistência à humidade - Sistema X

4.1.1 Efeito dos aditivos

De acordo com uma das hipóteses formuladas, foi estudado o efeito de um aditivo que provoca um aumento da tensão superficial na resistência à humidade. Os resultados estão presentes na Tabela 4. Foram também incluídos os valores resultantes da análise dos ângulos de contacto para estes ensaios, a fim de verificar a variação efectiva na tensão superficial. A temática dos ângulos de contacto será abordada com maior detalhe no subcapítulo 4.2.

Tabela 4 - Resultados do teste de resistência à humidade para os ensaios 1, 7 e 8 do sistema X, RAL 6005 (C_i correspondem a diferentes cargas e A_i a diferentes aditivos)

Ensaio	ΔL^*	Ângulo de contacto (°)	Alteração	Efeito estudado
1	7,94	79,18 \pm 1,78	Ausência de A_1	Formulação de referência
7	7,97	48,55 \pm 3,16	0,5 % A_1	Aumento da tensão superficial
8	10,22	26,67 \pm 9,66	1,5 % A_1	

Por observação dos resultados experimentais, verifica-se que não existe uma relação directa entre os ângulos de contacto medidos e os valores de ΔL^* . Apesar do ângulo de contacto medido no ensaio 8 apresentar o valor mais baixo, ao qual corresponde o valor de ΔL^* mais alto, a proximidade dos valores de ΔL^* dos ensaios 1 e 7 não permite tirar conclusões acerca da hipótese formulada.

O passo seguinte foi testar o efeito provocado pela diminuição da tensão superficial. Para isso foi usado um aditivo A_2 que já faz parte da formulação de referência. Este aditivo é usado para baixar a tensão superficial do filme de tinta, o que permite melhorar a molhagem e obter um espalhamento satisfatório. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados do teste de resistência à humidade para os ensaios 1 e 12 do sistema X, RAL 6005
(C_i correspondem a diferentes cargas e A_i a diferentes aditivos)

Ensaio	ΔL^*	Ângulo de contacto (°)	Alteração	Efeito estudado
1	7,94	79,18 ± 1,78	Formulação de referência	Formulação de referência
12	8,58	76,64 ± 1,42	Dobro da quantidade habitual de A_2	Diminuição da tensão superficial

A quantidade de A_2 no ensaio 12 é o dobro da usada na formulação de referência. Por observação dos resultados obtidos para os ângulos de contacto, verifica-se que este reforço de quantidade não conduz à diminuição da tensão superficial. O aumento do valor de ΔL^* não reflecte a hipótese que se pretendia estudar.

Depois disso, foi usado um aditivo constituído por partículas de dimensões nanométricas. Com este aditivo pretende-se preencher os espaços existentes na matriz polimérica da tinta, evitando a penetração da água nesses mesmos espaços. Os resultados estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados do teste de resistência à humidade para os ensaios 1 e 15 do sistema X, RAL 6005 (C_i correspondem a diferentes cargas e A_i a diferentes aditivos)

Ensaio	ΔL^*	Alteração	Efeito estudado
1	7,94	100 % C_1	Formulação de referência
15	4,93	2 % A_3	Presença de nanopartículas

Verifica-se que existe uma diminuição significativa do valor de ΔL^* quando é usado o aditivo A_3 , o que poderia sugerir a utilização de uma percentagem maior deste composto na formulação da tinta. No entanto, isso traria problemas a nível de produção, não sendo por isso uma alternativa viável para aumentar a resistência à humidade.

4.1.2 Efeito das cargas

Num projecto desenvolvido anteriormente [17], verificou-se que a utilização da carga C_2 permite obter uma formulação de tinta em pó que cumpre os requisitos da norma GSB. No entanto, esta é uma solução pouco atractiva sob o ponto de vista económico, pelo que foram procuradas outras alternativas. Assim, foi também estudado o efeito de uma carga C_3 . Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados do teste de resistência à humidade para os ensaios 1, 2, 9, 10, 11, 13 e 14 do sistema X, RAL 6005 (C_i correspondem a diferentes cargas)

Ensaio	ΔL^*	Alteração	Efeito estudado
1	7,94	100 % C_1	Formulação de referência
2	2,65	100 % C_2	Carga
9	0,72	100 % C_3	
10	1,44	50 % C_1 + 50 % C_3	
11	2,35	80 % C_1 + 20 % C_3	
13	4,55	90 % C_1 + 10 % C_3	
14	5,00	95 % C_1 + 5 % C_3	

Nota: as percentagens mássicas referem-se à quantidade total de carga, e não à quantidade de carga presente na formulação)

Por análise dos resultados, verifica-se que a carga C_1 da formulação de referência apresenta o valor de ΔL^* mais elevado. Tal como demonstrado anteriormente [17], a carga C_2 é uma solução para o problema do esbranquiçamento. Relativamente à carga C_3 , é possível obter bons resultados no que diz respeito ao teste de resistência à humidade. No entanto, a qualidade da película de tinta é afectada de forma negativa sempre que esta carga é usada em grande quantidade. É possível combinar as cargas C_1 e C_3 na mesma formulação, mantendo o valor de ΔL^* abaixo do limite, sem contudo se obter um acabamento convincente.

Assim, os ensaios 10 e 11 apresentam valores de ΔL^* abaixo do valor limite, mas o mau aspecto da película inviabiliza a sua utilização. Por outro lado, a película dos ensaios 13 e 14 apresenta um bom aspecto, mas não cumpre os requisitos do teste de resistência à humidade.

Testes anteriores [17] demonstram que uma mistura de cargas C_1 e C_2 conduz a um aumento de ΔL^* .

4.1.3 Resultados da determinação de ângulos de contacto

O estudo da influência do ângulo de contacto no valor de ΔL^* encontra-se resumido na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados da determinação de ângulos de contacto para os ensaios 1, 2, 8 e 11 do sistema X, RAL 6005 (C_i correspondem a diferentes cargas e A_i a diferentes aditivos)

Ensaio	ΔL^*	Ângulo de contacto (°)	Alteração	Efeito Estudado
1	7,94	79,18 ± 1,78	100 % C_1	Formulação de Referência
2	2,65	72,20 ± 1,20	100 % C_2	Carga
11	2,35	71,17 ± 3,10	80 % C_1 + 20 % C_3	
8	10,22	26,67 ± 9,66	1,5 % A_1	Aumento da tensão superficial

Nos ensaios 1, 2 e 11, quanto menor o ângulo de contacto, menor é o desvio de cor no eixo claro/escuro; no entanto, os valores são demasiado próximos para permitir tirar conclusões. O ensaio 8 apresenta o valor mais baixo para o ângulo de contacto, mas também o pior resultado no teste de resistência à humidade. Assim, não se podem tirar conclusões acerca da relação entre ângulos de contacto (e, conseqüentemente, tensão superficial) e a resistência à humidade.

4.1.4 Resultados do teste de absorção de água

O teste de absorção de água decorreu nos laboratórios do DEQ-FEUP.

Tal como foi visto anteriormente, formulações com cargas diferentes apresentam valores de ΔL^* diferentes.

O ensaio 2 corresponde a uma formulação [17] em que a carga C_1 foi substituída pela carga C_2 . No ensaio 9 usou-se apenas a carga C_3 . Nos ensaios 10, 11, 13 e 14 foi usada uma mistura de cargas C_1 e C_3 , em proporções diferentes.

Para a realização dos testes, optou-se por utilizar um ensaio representativo de cada tipo de carga utilizada. Relativamente à carga C_3 , optou-se por utilizar o ensaio 11 em testes futuros, uma vez que apresenta um valor de ΔL^* ainda abaixo do limite. Assim, o teste de absorção de água foi realizado apenas para os ensaios 1, 2 e 11. Os resultados apresentados na Tabela 9 resultam da média de três medições de massa para ensaios em triplicado, através da utilização de uma balança analítica com quatro casas decimais.

Tabela 9 - Resultados do teste de absorção de água para os ensaios 1, 2 e 11

Ensaio	ΔL^*	Δm (%)
1	7,94	0,43 ± 0,22
2	2,65	0,31 ± 0,10
11	2,35	0,45 ± 0,16

Os dados obtidos mostram que o ensaio 2 é aquele que sofre uma menor variação de massa quando sujeito ao teste de absorção de água, o que vai de encontro ao valor de ΔL^* ; no entanto, os ensaios 1 e 11 apresentam variações de massa semelhantes, apesar de existir uma diferença significativa para ambos em termos do esbranquiçamento observado.

Os valores obtidos permitem perceber que há um aumento de massa após o teste. No entanto, estes valores são muito próximos, e os erros associados são elevados em todos os ensaios. Além disso, o incremento de massa relativamente à massa inicial é muito reduzido. Assim, os resultados não permitem tirar conclusões quanto à absorção de água e à sua importância no resultado final da resistência à humidade.

4.1.5 Resultados da análise FT-IR

Numa primeira fase, foram traçados os espectros das amostras dos ensaios 1, 2 e 11 do sistema X.

A Figura 16 permite observar as diferenças entre os espectros dos ensaios 1 e 2.

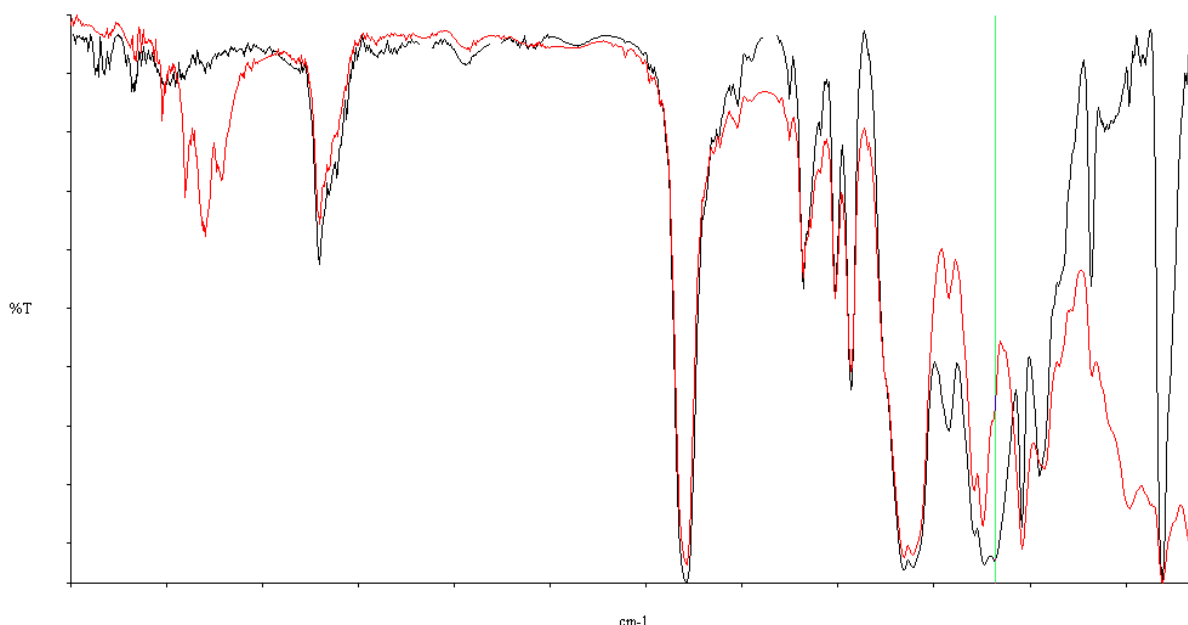


Figura 16 - Espectros de infravermelho para os ensaios 1 (a preto) e 2 (a vermelho)

Verifica-se que os espectros das duas amostras são diferentes, evidenciando que diferem apenas no tipo de carga presente na sua formulação.

Na Figura 17, estão presentes os espectros dos ensaios 1 e 11.

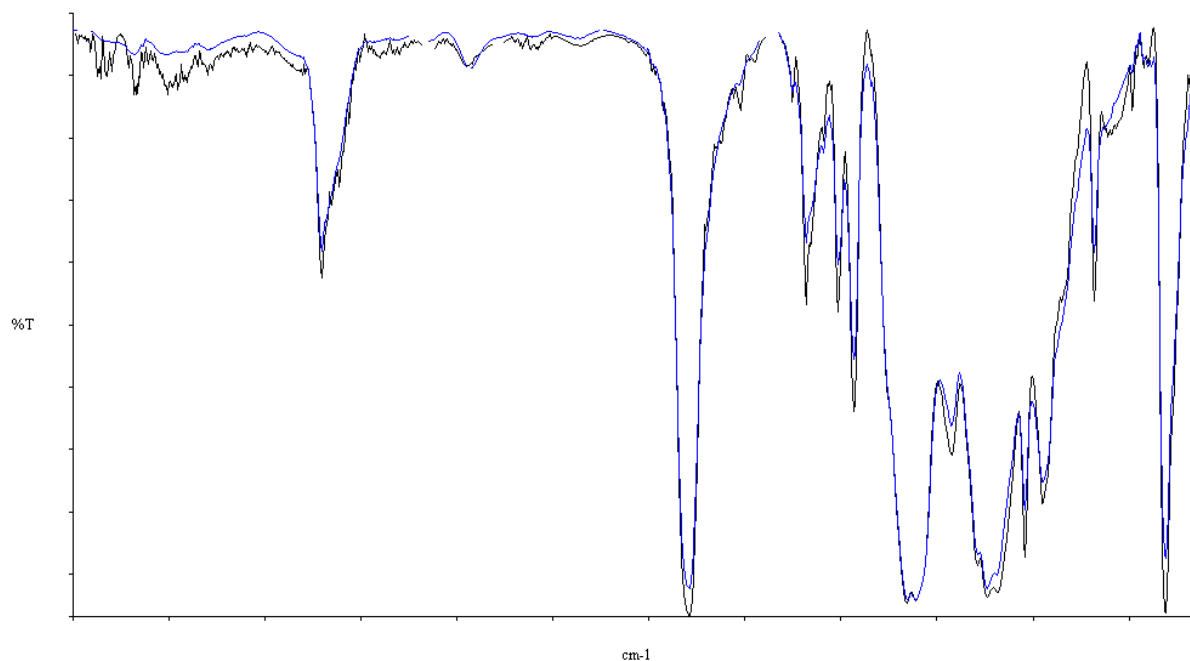


Figura 17 - Espectros de infravermelho para os ensaios 1 (a preto) e 11 (a azul)

No caso dos espectros correspondentes aos ensaios 1 e 11, verifica-se uma quase sobreposição de ambos - sendo as diferenças observadas no espectro do ensaio 11 justificadas pela presença da carga C_3 na sua formulação.

Foi também feita a análise FT-IR dos resíduos de amostras correspondentes aos ensaios 1, 2 e 11 após 2 horas a 450 °C. Os resultados obtidos encontram-se no Anexo 3.

O próximo passo passaria por comparar, para cada ensaio, os espectros das zonas submetidas ao teste de resistência à humidade com os espectros acima incluídos. No entanto, devido a uma avaria no equipamento a utilizar, não foi possível concluir a análise FT-IR.

4.2 Sistema Y

4.2.1 Resultados do teste de resistência à humidade

Tal como referido anteriormente, o sistema Y é constituído por uma resina poliéster, endurecedor amida e carga C_1 . A cor é a RAL 6005, à qual está associado um ΔL^* limite de ± 4 .

Quando comparadas as formulações de referência para os sistemas X e Y, obtêm-se os resultados da Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados do teste de resistência à humidade para as formulações de referência dos sistemas X e Y

Ensaio	ΔL^*	Alteração
1 (X)	7,94	Formulação de Referência
1 (Y)	6,35	

O sistema Y apresenta uma maior resistência à humidade do que o sistema X.

Para este sistema, foi também estudada a influência de diversas alterações na formulação.

Uma das hipóteses testadas foi a alteração da taxa de pigmentação. Pretendia-se verificar se, ao usar uma maior quantidade de pigmento, ocorreria um efeito atenuante do esbranquiçamento. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados do teste de resistência à humidade para os ensaios 1, 2, 3 e 4 do sistema Y (*R_i correspondem a diferentes resinas*)

Ensaio	ΔL^*	Alteração	Efeito estudado
1	6,35	Pigmentação de referência	Formulação de Referência
2	6,74	+ 50 % taxa de pigmentação	Pigmentos
3	6,39	+ 100 % taxa de pigmentação	
4	7,52	- 50 % taxa de pigmentação	

Verifica-se que, independentemente de ter sido feito um aumento ou uma diminuição do PVC, os valores de ΔL^* aumentam. Assim, estes ensaios permitem concluir que não se observa uma influência directa do efeito da concentração volúmica de pigmento (PVC) no valor de ΔL^* .

Foi também testado o efeito da presença de ceras na formulação. As ceras são utilizadas nas formulações com vista a melhorar a resistência superficial da película e regular o nível de brilho, entre outras propriedades. Uma vez que as ceras têm a função de migrar para a superfície do revestimento, testou-se a hipótese de formarem uma barreira relativamente à água, aumentando a resistência à humidade. Na Tabela 12 são enunciados os resultados.

Tabela 12 - Resultados do teste de resistência à humidade para os ensaios 1, 5, 6,7 e 8 do sistema Y (R_i correspondem a diferentes resinas)

Ensaio	ΔL^*	Alteração	Efeito estudado
1	6,35	Cera 1	Formulação de Referência
5	7,03	Sem cera	Ceras
6	6,68	Cera 2	
7	6,89	Cera 3	
8	7,53	Cera 4	

À ausência de cera está associado um aumento de ΔL^* . A Cera 4 parece ter um efeito negativo sobre a resistência à humidade. De referir também que, para os ensaios 5 a 8, a resistência à humidade é menor do que a da formulação original.

De acordo com os resultados, as ceras testadas não têm um efeito positivo na resistência à humidade dos revestimentos de tinta em pó.

Um outro parâmetro estudado foi a temperatura de transição vítrea, T_g . Esta variável traduz a temperatura à qual as cadeias poliméricas passam do estado vítreo, mais rígido, para um estado de maior mobilidade. Tal como demonstrado anteriormente [17], uma maior reticulação das cadeias poliméricas está associada a uma T_g mais elevada.

Foram comparados os resultados de ensaios com formulações idênticas, em que as resinas poliéster apresentavam diferentes valores de T_g , tal como se pode ver na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados do teste de resistência à humidade para os ensaios 1, 9 e 10 do sistema Y (R_i correspondem a diferentes resinas)

Ensaio	ΔL^*	Alteração	Efeito estudado
1	6,35	$T_g = 60\text{ }^\circ\text{C}$	Formulação de Referência
9	7,00	$T_g = 64\text{ }^\circ\text{C}$	Aumento de T_g
13	3,05	$T_g = 70\text{ }^\circ\text{C}$	
10	8,41	$T_g = 50\text{ }^\circ\text{C}$	Diminuição de T_g

Nota: os valores de T_g apresentados baseiam-se nas folhas técnicas dos fornecedores de resina

Ao aumentar T_g de $60\text{ }^\circ\text{C}$ para $64\text{ }^\circ\text{C}$, há um aumento de ΔL^* ; no entanto, para um maior aumento de T_g , o valor de ΔL^* obtido é inferior ao valor limite para esta cor. A diminuição de T_g leva ao valor de ΔL^* mais elevado nesta série de ensaios. Um distanciamento de T_g para valores mais elevados em relação à temperatura de execução do teste pode ajudar a melhorar a resistência à humidade. Estão a ser preparadas novas formulações a fim de confirmar esta suspeita.

Foi também analisada a influência do número ácido na resistência ao esbranquiçamento. Este parâmetro é específico para cada resina, e diz respeito à quantidade de endurecedor que é necessária para reagir com a resina, sendo expresso em $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{resina}}^{-1}$. Um aumento do número ácido reflecte um aumento da quantidade de endurecedor. A Tabela 14 enuncia os resultados obtidos.

Tabela 14 - Resultados do teste de resistência à humidade para os ensaios do sistema Y (R_i correspondem a diferentes resinas)

Ensaio	ΔL^*	Alteração	Efeito estudado
1	6,35	Número ácido de referência	Formulação de Referência
11	7,34	Diminuição do número ácido	Número ácido
12	0,88	Aumento do número ácido	

Nota: as alterações foram efectuadas mantendo a quantidade estequiométrica de resina e endurecedor das formulações.

Os resultados obtidos indicam que um aumento do número ácido conduz a um aumento significativo da resistência à humidade, ou seja, o aumento da quantidade de endurecedor da formulação (mantendo constante a quantidade estequiométrica de resina e endurecedor) reflecte-se numa maior resistência à humidade. Isto pode estar relacionado com o tipo de ligações intermoleculares que se estabelecem entre resina e endurecedor. Assim, ligações mais fortes fazem com que as partículas que constituem o revestimento estejam mais próximas, havendo uma menor dispersão da luz nas partículas que constituem a tinta. Visualmente, observa-se um esbranquiçamento menor. Serão realizados mais testes a fim de confirmar estes resultados.

De referir que, apesar dos bons resultados obtidos nos ensaios 12 (aumento do número ácido) e 13 (aumento de T_g), as resinas testadas não poderão ser soluções viáveis para o problema do esbranquiçamento. Isto deve-se ao facto das resinas utilizadas não serem preparadas para cumprirem os requisitos mínimos necessários que permitem obter homologação das formulações.

Por fim, e apenas para efeitos comparativos, foi testado o efeito da utilização de um sistema com resina poliéster (diferente da usada nos sistemas X e Y) e com um endurecedor diferente, o TGIC (Triglicidil Isocianurato). O TGIC é um composto tóxico, pelo que não é utilizado nas formulações actuais. A Tabela 15 resume os resultados obtidos para estas duas alterações.

Tabela 15 - Resultados do teste de resistência à humidade para os ensaios do sistema Y (R_i correspondem a diferentes resinas)

Ensaio	ΔL^*	Alteração	Efeito estudado
1	6,35	Sistema Y HAA	Formulação de Referência
15	6,45	TGIC	Resina e endurecedor

Observa-se que o sistema com TGIC também não cumpre os requisitos mínimos da norma GSB para o valor de ΔL^* .

4.3 Resultados de permeabilidade

Foram realizados ensaios de permeabilidade para três formulações diferentes: a formulação de referência do sistema X (com carga C_1), uma formulação do sistema Y com carga C_2 , e uma formulação do sistema X com mistura de duas cargas (80 % de C_1 e 20 % de C_3).

A escolha destas formulações foi feita atendendo aos resultados de ΔL^* apresentados, com vista a verificar a existência de uma relação entre estes e os valores de permeabilidade das películas de tinta.

A Figura 18 apresenta os resultados obtidos para a pressão de permeado em função do tempo ao utilizar a placa 1, do sistema X.

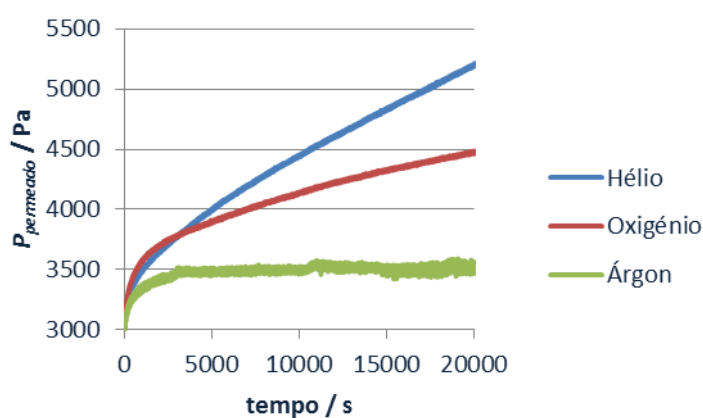


Figura 18 - Pressão de permeado em função do tempo para a placa 1 (formulação de referência do sistema X com carga C_1)

Por observação da Figura 18, verifica-se que há um aumento de pressão mais acentuado na fase inicial do ensaio, mas a partir desse ponto, a relação entre pressão de permeado e tempo pode ser ajustada por uma recta. Antes do ensaio, é feito vácuo à câmara de alimentação, existindo uma pequena quantidade de água no tanque de permeado de forma a garantir que a permeação era monocomponente, havendo apenas passagem de gás. Assim, o aumento de pressão inicial é devido ao facto da pressão de vapor da água ser de 3200 Pa, pelo que há um aumento de pressão mais acentuado até ser atingido esse valor.

De referir também que a leitura referente ao árgon apresenta mais ruído, o que se pode dever ao facto de, durante a realização desse ensaio, haver diversos aparelhos ligados no laboratório onde se encontra a instalação, afectando o registo de dados obtidos.

Os resultados obtidos estão relacionados com a massa atómica de cada um dos gases utilizados, sendo que o árgon é o que tem a maior massa atómica, e o hélio a menor; por isso mesmo, o hélio apresenta menor dificuldade em atravessar os poros das películas de tinta, seguido do oxigénio, e por fim o árgon.

Estão representados na Figura 19 os resultados obtidos para a pressão de permeado em função do tempo para os ensaios em que foi utilizada a placa 2, correspondente à formulação do sistema Y com carga C_2 .

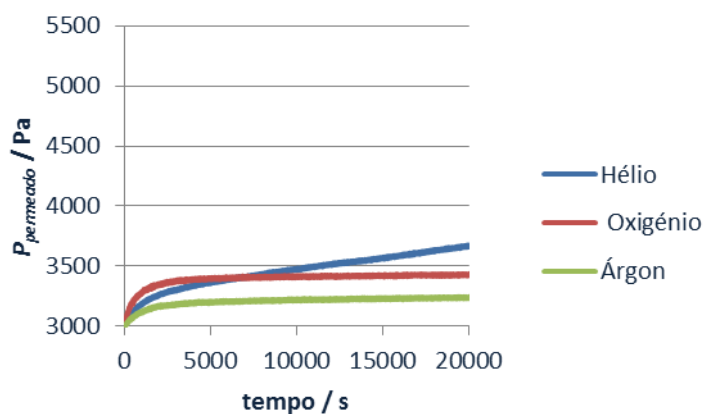


Figura 19 - Pressão de permeado em função do tempo para a placa 2 (formulação do sistema Y com carga C_2)

Comparando os resultados presentes na Figura 19 com os referidos anteriormente na Figura 18, verifica-se que, para este segundo ensaio, o declive da recta que relaciona a pressão de permeado com o tempo é muito menor em todos os ensaios do sistema Y com carga C_2 . Além disso, verifica-se também que o árgon não permeia, mantendo-se constante a 3200 Pa, que correspondem à pressão de vapor da água presente no tanque de permeado. O oxigénio estabiliza também em cerca de 3400 Pa, sendo o hélio o único gás que mantém um aumento constante da pressão de permeado.

Na Figura 20 apresenta-se a história da pressão de permeado para a placa 3, relativa à formulação do sistema X com uma mistura de cargas (80 % de C_1 e 20 % de C_3).

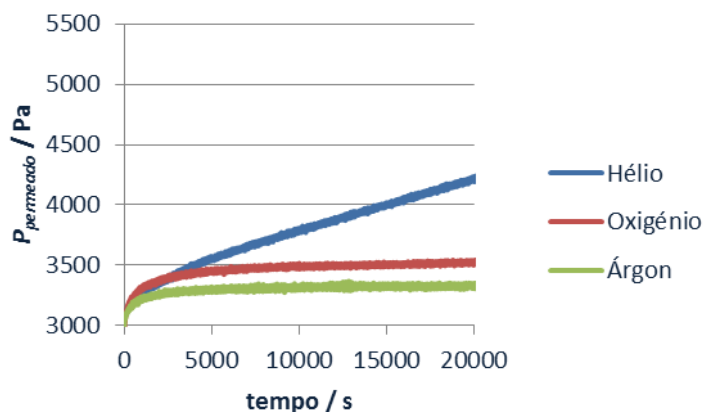


Figura 20 - Pressão de permeado em função do tempo para a placa 3 (formulação do sistema X com cargas C₁ e C₃)

Comparando os resultados relativos às placas 1 e 3, observa-se que os declives das rectas de pressão de permeado em função do tempo são inferiores no sistema X com carga C₃. Por outro lado, o árgon não permeia na placa 3, enquanto o oxigénio estabiliza a cerca de 3500 Pa. Assim, e para a placa 3, o hélio é o único gás cuja pressão de permeado aumenta de forma constante, à semelhança do que acontece também para a placa 2.

Na Tabela 16 são apresentados os valores de permeabilidade calculados para as diferentes placas, relativamente aos três gases em estudo.

Tabela 16 - Permeabilidade das placas 1, 2 e 3 ao Hélio (He), Oxigénio (O₂) e Árgon (Ar)

$$(1 \text{ barrer} = 7,50 \times 10^{-18} \text{ m}^3_{PTN} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

Placa	ΔL^*	Alteração	Permeabilidade (barrer)		
			He	O ₂	Ar
1	7,94	Sistema X	2,32	0,80	0,06
		Carga C ₁			
2	2,85 *	Sistema Y	0,75	0,04	0,11
		Carga C ₂			
3	2,35	Sistema X	0,60	0,05	0,03
		Cargas: 80 % C ₁ + 20 % C ₃			

* fonte: Sandra Miranda

Tal como foi dito, as formulações das três placas em estudo diferem não só ao nível das cargas, mas também nas resinas e endurecedores utilizados. Sabe-se, no entanto, que as películas de tinta em pó utilizadas nas placas 2 e 3 apresentam uma maior resistência à humidade do que a película correspondente à placa 1. Por observação da Tabela 16, verifica-se que as placas 2 e 3 apresentam valores de permeabilidade e de ΔL^* muito semelhantes. Assim, os resultados até agora obtidos parecem indicar a existência de uma relação entre o tamanho dos poros da película, e o seu desempenho no teste de resistência à humidade.

De referir que a placa 2 apresenta uma espessura de película superior à da placa 3, sendo esta variável contabilizada nos cálculos da permeabilidade, tal como visto anteriormente no subcapítulo 3.5.

O método de *time-lag* aplicado à permeabilidade a gases foi utilizado com vista à determinação do raio médio dos poros para cada uma das placas, o que seria possível caso se tratassem de mesoporos, ou seja, poros cujo diâmetro está compreendido entre 2 e 50 nm. No entanto, verifica-se a existência de microporos (diâmetro inferior a 2 nm), sendo apenas possível compará-los com o tamanho das partículas de gases utilizados. Assim, os poros da placa 1 apresentam dimensões semelhantes aos átomos de argon; no caso das placas 2 e 3, as dimensões dos microporos são semelhantes às das moléculas de oxigénio.

5 Conclusões

A análise dos resultados permite concluir o efeito que os constituintes das tintas em pó têm sobre o esbranquiçamento obtido para determinada formulação. Para além disso, existem também diferenças nos resultados obtidos para os sistemas X e Y da cor RAL 6005.

Para o sistema X, ao alterar o tipo de carga, verifica-se que a formulação de referência (com carga C_1) apresenta os maiores valores de ΔL^* . As cargas C_2 e C_3 permitem obter valores de ΔL^* abaixo do limite.

Não se observa uma relação directa entre os ângulos de contacto/tensão superficial e a resistência à humidade. O mesmo se verifica relativamente à quantidade de água absorvida.

De uma forma geral, os resultados obtidos para o sistema Y estão mais próximos do valor limite de ΔL^* .

No sistema Y, o aumento do número ácido permite aumentar de forma significativa a resistência à humidade, sendo essa a alteração com um efeito mais expressivo em termos do valor de ΔL^* .

Uma vez que o esbranquiçamento ocorre quando a tinta é submetida a condições de saturação, a água tem um papel importante, sendo possível a ocorrência de dispersão das partículas que constituem a tinta. Isto faz com que a luz seja reflectida de forma diferente na zona que é submetida ao teste de resistência à humidade, o que visualmente se traduz num esbranquiçamento dessa área. A forma como os constituintes da tinta estabelecem ligações entre si pode condicionar a facilidade com que a água os dispersa, levando aos diversos resultados obtidos nos testes de resistência à humidade

Por análise dos ensaios de permeabilidade realizados até à data, parece existir uma relação próxima entre a permeabilidade e a resistência à humidade das tintas em pó estudadas. Estas observações reforçam a hipótese de que as ligações entre os constituintes da tinta têm um papel importante no que diz respeito ao esbranquiçamento de revestimentos de tinta em pó.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objectivos Realizados

Neste trabalho foi possível obter uma formulação que permite cumprir os requisitos da norma GSB AL 631.

Foi também possível compreender que o esbranquiçamento de revestimentos de tinta em pó deverá ser um fenómeno físico, relacionado com as ligações intermoleculares presentes nas formulações.

No entanto, torna-se necessário realizar mais testes a fim de verificar a forma como a permeabilidade afecta a resistência à humidade.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Relativamente às limitações associadas ao presente projecto, é de referir a curta duração do estágio, conjuntamente com algumas dificuldades associadas ao equipamento de permeabilidade. Por isso mesmo, não foi possível fazer um estudo mais alargado da permeabilidade associada a diferentes formulações de tintas.

Como trabalho futuro, sugere-se a realização de ensaios de permeabilidade, a fim de verificar se este é um factor determinante para o fenómeno de esbranquiçamento de tintas em pó. De entre os efeitos a ser estudados, são de destacar as alterações ao nível de cargas e resinas utilizadas na formulação de tintas em pó, comparativamente às formulações de referência.

Deverá também ser realizada através da análise FT-IR a comparação da área sujeita ao teste de resistência à humidade com a amostra original, para várias formulações. Os espectros obtidos poderão denunciar a existência de fenómenos químicos associados à ocorrência de esbranquiçamento. Com base na análise FT-IR poderá ser também feita a análise do efeito de diferentes regimes de cura nos espectros das amostras.

6.3 Apreciação final

No âmbito deste projecto, foi-me permitido conhecer uma realidade diferente, a do ambiente empresarial, além de ter também tido a oportunidade de contactar de forma mais directa com a investigação realizada na FEUP.

Tratou-se de uma experiência extremamente gratificante e positiva tanto a nível pessoal como profissional, uma vez que contactei com diversas pessoas e metodologias, além de me ter sido possível aprender novos conceitos, e recordar outros.

Referências

- [1] AkzoNobel, “AkzoNobel Global Coatings Report 2006”, disponível online em http://www.akzonobel.com/news/reports/2006/global_coatings_report_2006.aspx, consultado a 14 de Outubro de 2010;
- [2] de Lange, P. G., “Powder Coatings: Chemistry and Technology”, 2nd Ed, Hannover: Vincentz Network, 2004, Coatings Compendia;
- [3] Brun, L., Golini, R., “Powder Coating - a Global Value Chain Perspective”, Powder Coating Magazine, Fevereiro, 2010;
- [4] de Lange, P. G., “Powder Coating - Chemistry and Technology”, Hannover: Vincentz Network, 2004, Coatings Compendia;
- [5] <http://www.qualicoat.net/aq.asp>, consultado a 22 de Novembro de 2010;
- [6] http://www.pcimag.com/Articles/Cover_Story/ed2e36bf5c187010VgnVCM100000f932a8c0_____, consultado a 22 de Novembro de 2010;
- [7] “International Quality Regulations For the Coating of Aluminium Building Components”, GSB AL 631, GSB International, Julho 2009;
- [8] Brun, L., Golini, R., Gereffi, G., “The Development and Diffusion of Powder Coatings in the United States and Europe - a historical and value chain perspective”, Center on Globalization, Governance & Competitiveness, Duke University, Fevereiro, 2010;
- [9] <http://www.micicoatings.com/PDF/powder.pdf>, consultado a 27 de Novembro de 2010;
- [10] AkzoNobel, “Complete Guide to Powder Coatings”, Issue 1, Novembro, 1999, disponível online em www.interpon.com/NR/rdonlyres/.../GuidetoPowderComplete.pdf;
- [11] Streitberger, H.-J., Dössel, K.-F., “Automotive Paints and Coatings”, 2008, Wiley-VCH;
- [12] http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html, consultado a 14 de Outubro de 2010;
- [13] <http://www.apftv.pt/sistemasCor.aspx>, consultado a 14 de Outubro de 2010;
- [14] Shiomi, Y., Uenaka, A., Tsutsui, K., “Powder Coating Composition”, Japan, Pat. number US 5 523 349;
- [15] McConkey, S. E., Macphail, G. G., “Method of Apllying an Impact Resistant Moisture Impermeable Resinous Coating”, 1988/ 4 752 497;
- [16] Lu, X., Xu, G., Hofstra, P., Bajcar, R. C., “Moisture - Absortion, Dielectric Relaxation, and Thermal Conductivity Studies of Polymer Composites”, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 36, 13, 2259-2265, 1998;
- [17] Miranda, S., “Desenvolvimento e caracterização de tintas em pó com resistência à água”, Tese de Mestrado, FEUP, Julho, 2010;

- [18] Petra Fritzen, “Particle concept for powder coatings with improved blanching resistance”, European Coatings Show, 29 Março 2011 (programa disponível em http://www.european-coatings-show.com/en/congress/congress_sessions/tuesday/session14/, consultado a 3 de Fevereiro de 2011);
- [19] Mulder, M., “Basic principles of membrane technology”, 2ª edição, Kluwer Academic Publishers, 1996;
- [20] <http://www.tulane.edu/~sanelson/geol211/proplight.htm>, consultado a 5 de Dezembro de 2010;
- [21] <http://physics.bu.edu/~duffy/py106/Reflection.html>, consultado a 5 de Dezembro de 2010;
- [22] <http://www.tutorvista.com/content/science/science-ii/human-eye-colourful-world/dispersion-white-light-prism.php>, consultado a 3 de Fevereiro de 2011;
- [23] Hirata, R., “Avaliação da refletância, transmitância direta e fluorescência de resinas compostas”, Tese de Doutorado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2008;
- [24] Marczenko, Z., Balcerzak, M., “Analytical Spectroscopy Library”, 10, 26-38, Elsevier 2000;
- [25] Wouters, M., de Ruyter, B., “Contact-angle development of polymer melts”, Progress in Organic Coatings, 48, 207-213, 2003;
- [26] Tracton, A. A., Coatings Technology Handbook, 3rd Edition, 2006, Taylor & Francis Group;
- [27] Coatings Technology Handbook, Third Edition;
- [28] Dias, P., “Desenvolvimento de um revestimento por pintura homologado para protecção de betão afinável num sistema tintométrico”, Tese de Mestrado, FEUP, Julho, 2010;
- [29] Poling, B.E., et al, “The Properties of Gases and Liquids”, 5ª ed., McGraw-Hill, 2001;
- [30] Mendes, A., “Laboratórios de Engenharia Química”, FEUP edições, 2002.

Anexo 1 Resultados do teste de resistência à humidade para os sistemas X e Y

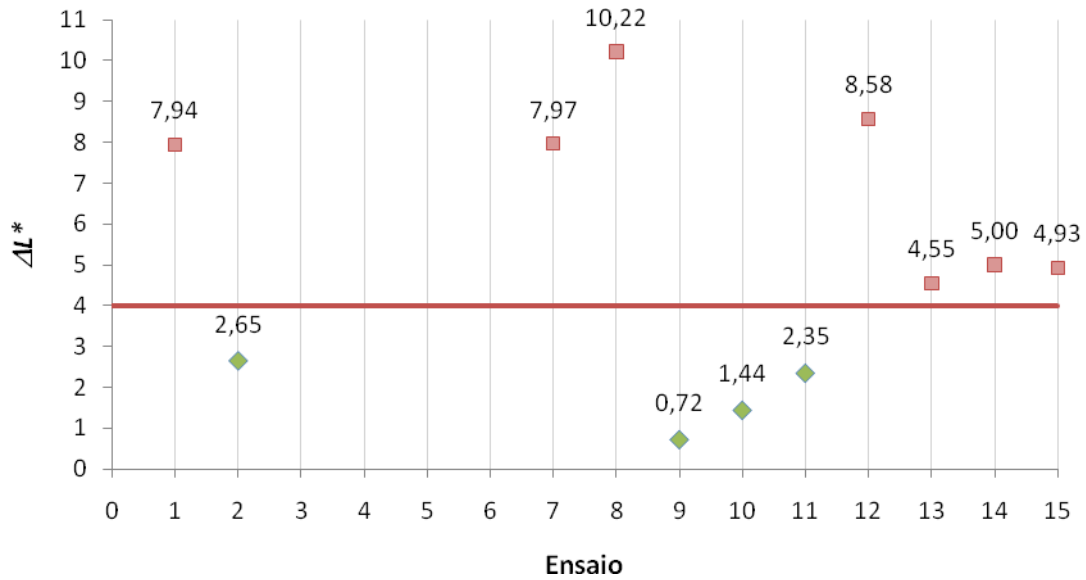


Figura 21 - Representação gráfica dos resultados do teste de resistência à humidade para o sistema X na cor RAL 6005, à qual corresponde um valor de ΔL^* limite de ± 4 (representado pela linha a vermelho)

Tabela 17 - Resultados do teste de resistência à humidade para os ensaios do sistema X, cor RAL 6005 (ΔL^* limite = ± 4) e alterações efectuadas em cada ensaio

Ensaio	ΔL^*	Alteração	Efeito estudado
1	7,94	-	Formulação de referência
7	7,97	0,5 % A ₁	Aumento da tensão superficial
8	10,22	1,5 % A ₁	
12	8,58	Dobro da quantidade habitual de A ₂	Diminuição da tensão superficial
15	4,93	2 % A ₃	Presença de nanopartículas
2	2,65	100 % C ₂	Carga
9	0,72	100 % C ₃	
10	1,44	50 % C ₁ + 50 % C ₃	
11	2,35	80 % C ₁ + 20 % C ₃	
13	4,55	90 % C ₁ + 10 % C ₃	
14	5,00	95 % C ₁ + 5 % C ₃	

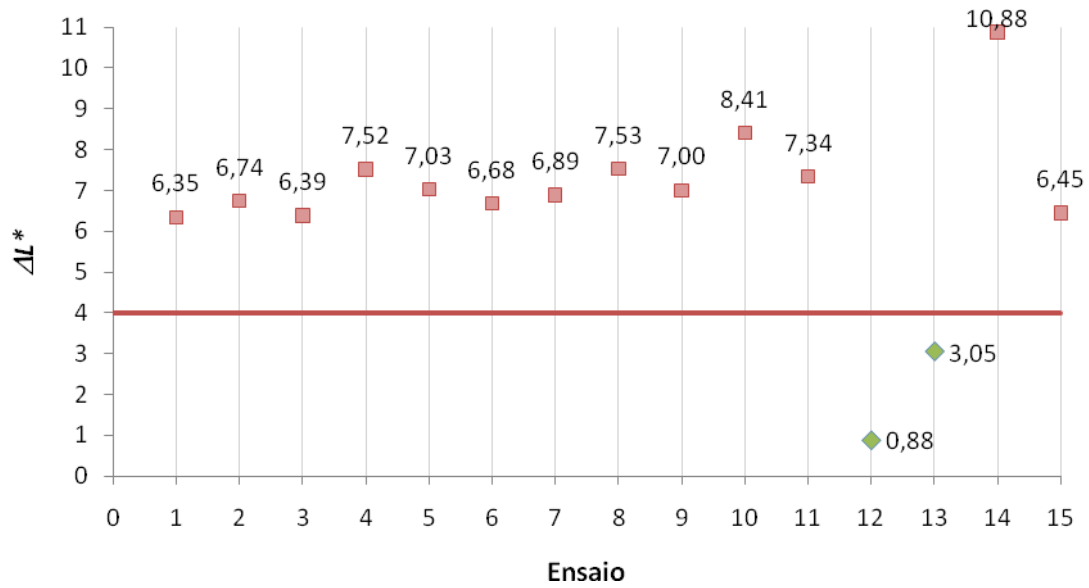


Figura 22 - Representação gráfica dos resultados do teste de resistência à humidade para o sistema Y na cor RAL 6005, à qual corresponde um valor de ΔL^* limite de ± 4 (representado pela linha a vermelho)

Tabela 18 - Resultados do teste de resistência à humidade para os ensaios do sistema Y, cor RAL 6005 (ΔL^* limite = ± 4) e alterações efectuadas em cada ensaio

Ensaio	ΔL^*	Alteração	Efeito estudado
1	6,35	Pigmentação de referência	Formulação de Referência
2	6,74	+ 50 % pigmentação	Pigmentos
3	6,39	+ 100 % pigmentação	
4	7,52	- 50 % pigmentação	
5	7,03	Sem cera	
6	6,68	Cera 2	Ceras
7	6,89	Cera 3	
8	7,53	Cera 4	
9	7,00	$T_g = 64\text{ }^\circ\text{C}$	
13	3,05	$T_g = 70\text{ }^\circ\text{C}$	Aumento de T_g
10	8,41	$T_g = 50\text{ }^\circ\text{C}$	Diminuição de T_g
11	7,34	Diminuição do número ácido	Resinas
12	0,88	Aumento do número ácido	

Anexo 2 Ângulo de contacto

Tabela 19 - Resultados da determinação de ângulos de contacto para os ensaios do sistema A (C_i correspondem a diferentes cargas e A_i a diferentes aditivos)

Ensaio	ΔL^*	Ângulo de contacto ($^\circ$)	Alteração	Efeito Estudado
1	7,94	79,18 \pm 1,78	100 % C_1	Formulação de Referência
7	7,97	48,55 \pm 3,16	0,5 % A_1	Aumento da tensão superficial
8	10,22	24,00 \pm 9,66	1,5 % A_1	
12	8,58	76,64 \pm 1,42	Dobro da quantidade habitual de A_2	Diminuição da tensão superficial
15	4,93	78,75 \pm 1,32	2 % A_3	Presença de nanopartículas
2	2,65	72,20 \pm 1,20	100 % C_2	Carga
9	0,72	63,50 \pm 4,27	100 % C_3	
10	1,44	67,14 \pm 4,96	50 % C_1 + 50 % C_3	
11	2,35	71,70 \pm 3,10	80 % C_1 + 20 % C_3	
13	4,55	78,23 \pm 1,94	90 % C_1 + 10 % C_3	
14	5,00	77,44 \pm 2,72	95 % C_1 + 5 % C_3	

Anexo 3 FT-IR – Análise de Resíduos a 450 °C

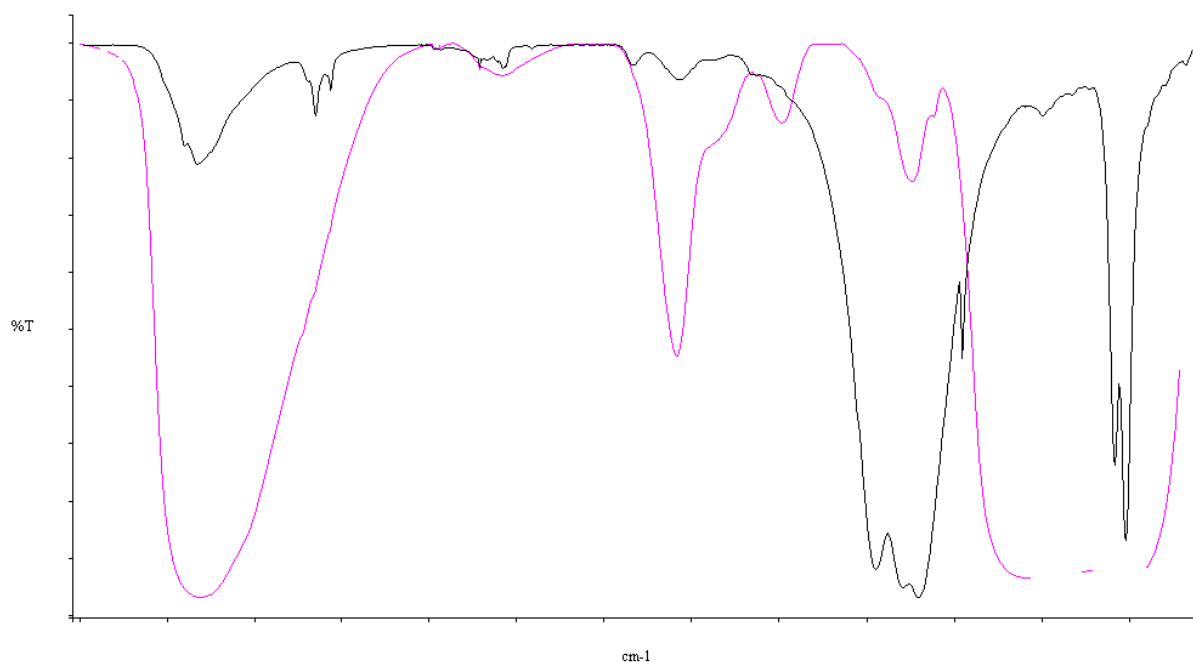


Figura 23 - Representação gráfica da análise FT-IR de resíduos dos ensaios 1 (preto) e 2 (rosa) do sistema A, RAL 6005

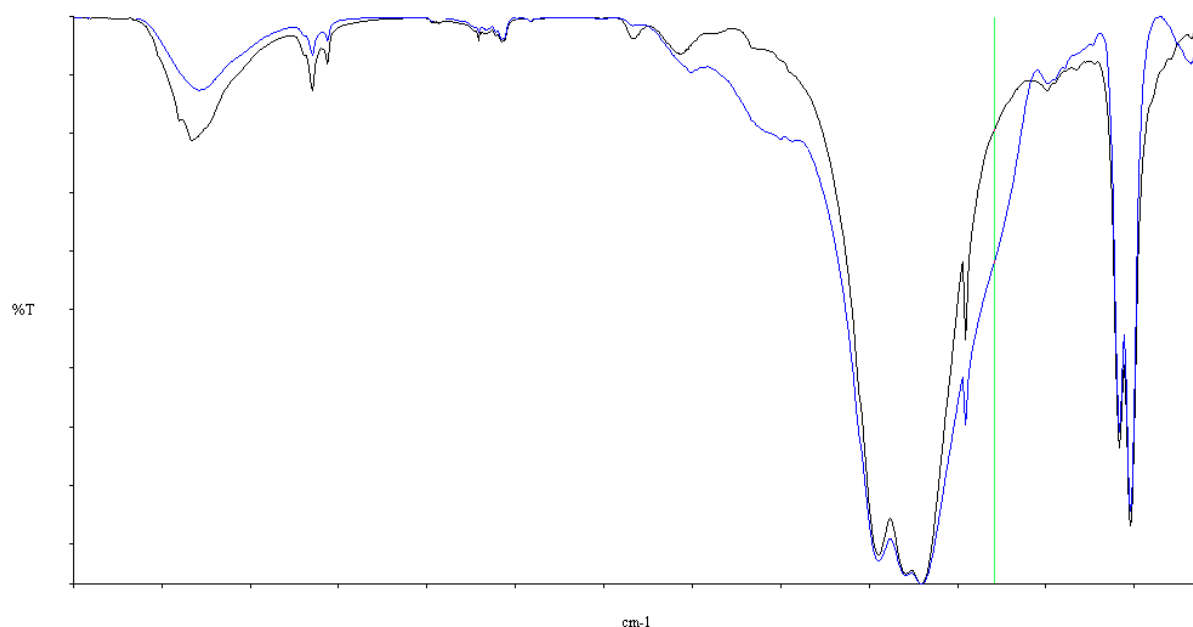


Figura 24 - Representação gráfica da análise FT-IR de resíduos dos ensaios 1 (preto) e 11 (azul) do sistema A, RAL 6005