

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento e caracterização de tintas em pó com resistência à água

Tese de Mestrado

de

Sandra Cristina Fraga Miranda

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizado em

CIN



Orientador na FEUP: Prof. Fernão Magalhães

Orientador na CIN: Dr.^a Salomé Teotónio



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2010

Agradecimentos

Quero deixar os meus agradecimentos a todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram ao longo deste projecto.

Ao meu orientador da faculdade, Professor Fernão Magalhães pela orientação e disponibilidade.

À minha orientadora na empresa, Dr.^a Salomé Teotónio pela orientação, acompanhamento e rápida resolução de problemas.

Ao Engenheiro Mário João Azevedo pelo acompanhamento, disponibilidade e esclarecimentos prestados.

A todos os analistas da CIN que permitiram uma fácil integração e um óptimo ambiente de trabalho, em especial à Elsa Santos por tudo o que me ensinou e ao Pedro Silva pela ajuda que me deu.

Ao Professor Adélio Mendes por todos os esclarecimentos prestados.

Ao Engenheiro Nuno Costa, à Engenheira Joana Pimenta e ao Técnico Luis Carlos Matos pela ajuda prestada.

À Paula Dias por todo o companheirismo durante o estágio.

Aos meus pais pelo apoio em todos os momentos.

Resumo

As tintas em pó têm apresentado um grande crescimento ao longo dos anos e o seu leque de aplicações é cada vez maior. Estas tintas têm demonstrado várias vantagens, sobretudo em termos ambientais dado que são isentas de compostos orgânicos voláteis.

As tintas em pó são aplicadas tanto a nível decorativo como funcional; entre as aplicações decorativas destaca-se o mercado da arquitectura em componentes de alumínio. Uma das identidades que regulam a qualidade deste revestimento para este tipo de aplicações é a GSB AL 631 - “International Quality Regulations For the Coating of Aluminium Building Components”.

O presente trabalho foca-se num teste específico da norma GSB - o teste de resistência à humidade, que avalia o desempenho da tinta quando está sujeita a determinadas condições de humidade e temperatura. Nestas condições, a tinta pode demonstrar um aspecto esbranquiçado que prejudica a estética da superfície.

O teste de resistência à humidade passou a ser obrigatório a partir de Julho de 2009. Verificou-se que algumas das cores de famílias de produtos homologados não cumprem esse requisito.

Este trabalho teve como objectivo desenvolver uma formulação de tinta passível de cumprir este requisito nas cores com problemas, bem como compreender os fenómenos físico e/ou químicos envolvidos no esbranquiçamento através de várias técnicas de caracterização como DSC, SEM, AFM e permeabilidade.

Foram realizadas alterações à formulação no que diz respeito às cargas, resinas, quantidade de endurecedor e modo de fabrico, analisando o efeito que estas modificações produzem na luminosidade/claridade da superfície pintada (avaliada através do valor de ΔL^*).

Palavras - chave: Tinta em pó, GSB, resistência à humidade, esbranquiçamento, ΔL^* .

Abstract

Powder coatings have presented a great development over the years and its range of applications is increasing. These coatings have many advantages, especially in environmental terms since they are free of volatile organic compounds.

Powder coatings have many different applications both decorative and functional; in decorative applications stands in aluminium components for the architecture market. One of identities that govern the quality of the coatings for such applications is the GSB AL 631 - "International Quality Regulations For the Coating of Aluminium Building Components".

This project focuses on a specific test of the GSB standard - the moisture resistance test, which evaluates the performance of the coating when it is subject to certain conditions of moisture and temperature. In these conditions, the coating can develop whitening that affects the aesthetics of the surface.

The moisture resistance test became mandatory from July 2009. It was found that some of the colors of families of approved products do not meet this requirement.

This project aimed to develop a coating formulation capable of obtaining GSB approval, as well as understand the physical or chemical phenomena involved in whitening through various techniques like DSC, SEM, AFM and permeability.

Changes were made in composition of powder coating with regard to fillers, resins, curing agents amount and method of manufacture by checking the effect that these changes produce on the lightness of painting surface (evaluated by the value of ΔL^*).

Key - words: Powder coating, GSB, moisture resistance, whitening, ΔL^*

Índice

Índice	i
Notação e glossário.....	iii
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e apresentação do projecto.....	1
1.1.1. Tinta em pó.....	1
1.1.2. Resistência à humidade.....	4
1.1.3. Luz visível.....	5
a. Espectrofotometria do visível.....	7
1.1.4. Variáveis a estudar.....	8
a. Calorimetria diferencial de varrimento.....	9
b. Microscópio electrónico de varrimento.....	10
c. Microscopia de força atómica.....	11
d. Permeabilidade - Método do hiato de tempo - "Time - lag".....	12
1.2. Contributos do Trabalho.....	14
1.3. Organização da Tese.....	14
2. Estado da Arte.....	15
3. Descrição técnica e discussão dos resultados.....	16
3.1. Repetibilidade do método.....	17
3.2. Resultados dos testes GSB - Resistência à humidade.....	17
3.2.1. Sistema A vs Sistema B.....	18
a. Resultados da análise DSC.....	18
b. Resultados da análise SEM.....	21
c. Visualização através da lupa binocular.....	24
d. Resultados da análise AFM.....	25
e. Resultados de permeabilidade.....	26
3.2.2. Efeito do regime de cura.....	29
3.2.3. Cargas.....	30

3.2.4. Quantidade de endurecedor utilizada.....	33
3.2.5. Alteração do processo de fabrico.....	34
3.2.6. Utilização do hidróxido de potássio (KOH).....	35
3.2.7. Resinas alternativas.....	36
3.2.8. Novo sistema para homologação GSB.....	36
3.3. Reversibilidade do esbranquiçamento.....	37
4. Conclusões.....	38
5. Avaliação do trabalho realizado.....	40
5.1. Objectivos Realizados.....	40
5.2. Limitações e Trabalho Futuro.....	40
5.3. Apreciação final.....	42
Referências.....	43
Anexo 1 Procedimento do teste GSB - Resistência à humidade.....	45
Anexo 2 Repetibilidade do teste GSB	46
Anexo 3 Resultados do teste GSB.....	47
Anexo 4 Caracterização das cargas utilizadas no projecto.....	50
Anexo 5 Morfologia e análise raio - X das cargas utilizadas no projecto.....	51
Anexo 6 Análise AFM.....	64
Anexo 7 Temperatura da estufa.....	65
Anexo 8 Maior e menor valor de ΔL^*	67

Notação e Glossário

A	Área útil da membrana	μm^2
a^*	Eixo que define a tonalidade da cor (segundo o modelo CIE $L^*a^*b^*$)	
b^*	Eixo que define a define a intensidade ou impureza da cor (segundo 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^*	Eixo que define a luminosidade ou claridade (segundo o modelo CIE $L^*a^*b^*$)	
Li^*	Permeabilidade	$\text{m}^3_{\text{PTN}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$
M	Massa molecular	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
n	Índice de refração	
N	Fluxo molar	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
ph	Pressão parcial do gás na alimentação	Pa
Ph	Pressão total do gás na alimentação	Pa
pl	Pressão parcial do gás no permeado	Pa
Pl	Pressão total do gás no permeado	Pa
R	Constante dos gases perfeitos	$\text{m}^3\cdot\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
r_p	Raio médio dos poros	nm
T	Temperatura	K
T_g	Temperatura de transição vítrea	$^{\circ}\text{C}$
v	Velocidade da luz num dado meio	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Δa^*	Diferença medida no eixo a^* entre um padrão e uma amostra	
Δb^*	Diferença medida no eixo b^* entre um padrão e uma amostra	
ΔE	Diferença total de cor entre um padrão e uma amostra	
ΔL^*	Diferença medida no eixo L^* entre um padrão e uma amostra	

Letras gregas

ε	Porosidade	
μ	Viscosidade da tinta	$\text{Kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
σ	Desvio padrão	
$\Delta\mu_i$	Força directriz	
τ	Tortuosidade	

Lista de Siglas

AFM	Atomic Force Microscopy
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
DSC	Differential Scanning Calorimetry
HAA	β -hidroxialquilamida
PVC	Pigment Volume Concentration
RAL	Rationelle Arbeitsgrundlagen für die praktiker des Lack
RH	Resistência à humidade
SEM	Scanning Electron Microscope
TGIC	Triglicidil Isocianurato

1. Introdução

1.1. Enquadramento e apresentação do projecto

As tintas em pó têm adquirido cada vez mais importância a nível industrial devido às suas propriedades e vantagens relativamente aos outros revestimentos. O facto de utilizarem matérias primas 100 % sólidas e serem isentas de compostos orgânicos voláteis fazem deste tipo de tintas “amigas do ambiente”, uma questão tão em voga nos dias de hoje [1]. Para além disto, a sua aplicação pode ser totalmente automatizada, as perdas durante a aplicação são reduzidas e a limpeza dos equipamentos é relativamente simples. Em suma, as tintas em pó possuem um bom desempenho no que diz respeito aos 4 e’s: economia, fácil aplicação (easy application em inglês), excelente acabamento e ecologia [2].

Um mercado com elevada utilização das tintas em pó é o mercado da arquitectura, nomeadamente em caixilharia e revestimento de fachadas de edifícios em alumínio. Nesse âmbito, as associações europeias criaram marcas de qualidade que têm por objectivo garantir a qualidade/durabilidade ao longo de todo o processo. Na Europa existem duas organizações com estas funções: a Qualicoat, com sede na Suíça, e a GSB AL 631 -“ International Quality Regulations For the Coating of Aluminium Building Components” com sede na Alemanha.

O presente estudo foca-se num teste específico da norma GSB: o teste de resistência à humidade (RH), que passou a ser obrigatório a partir de Julho de 2009. Este avalia o desempenho da tinta quando sujeita a condições de temperatura e humidade elevadas, 58 °C e saturação [3].

1.1.1. Tinta em pó

As primeiras tintas em pó surgiram há cerca de 60 anos, em 1950, apenas aplicadas a acabamentos metálicos como alternativa aos sistemas de revestimentos existentes. As matérias primas utilizadas na produção de tintas em pó são as mesmas das tintas líquidas: resinas, endurecedores, pigmentos, cargas e aditivos [1, 4].

As tintas em pó são classificadas de acordo com a natureza química da resina utilizada na sua formulação, adquirindo assim a classificação de termoplásticas ou termoendurecíveis [4, 5].

As tintas em pó termoplásticas foram as primeiras a serem produzidas. As resinas utilizadas neste tipo de tintas são, normalmente, de elevado peso molecular e mudam de estado por acção do calor. O filme de tinta forma-se após a fusão da resina, sem que se dê qualquer reacção química, formando uma película rígida quando arrefecido. É um processo físico, reversível, uma vez que ao ser submetido novamente ao calor, o filme de tinta volta a fundir. Resultam geralmente em filmes de elevada espessura, a sua aplicação é feita por leito fluidizado e são, na sua maioria, utilizadas para fins de protecção e não decorativos.

O segundo tipo, as tintas em pó termoendurecíveis são as mais utilizadas; as resinas possuem normalmente um peso molecular inferior ao utilizado nas tintas em pó termoplásticas, mas depois de um processo de polimerização com o endurecedor, durante a cura, formam uma estrutura complexa de elevado peso molecular. Neste caso o processo é irreversível ou seja o revestimento não volta a fundir quando lhe é aplicado calor [1]. Este tipo de tintas é aplicado por via electrostática obtendo-se filmes de menor espessura, quando comparado com as tintas termoplásticas, sendo utilizadas quer para fins de protecção quer para fins decorativos. Na CIN apenas são produzidas tintas em pó termoendurecíveis.

As resinas são polímeros de elevado peso molecular, sendo responsáveis pela formação da película de tinta e pela maior parte das suas propriedades como o brilho, resistência química entre outros. Podem ser epoxi, poliéster, acrílicas, poliuretanos, policloreto de vinil e fluoropolímero, contudo as resinas mais utilizadas são poliéster e epoxi [4].

Os agentes de cura ou endurecedores determinam o tipo de estrutura polimérica formada, bem como o grau de ligações cruzadas e a resistência mecânica e química do filme. Durante muitos anos o endurecedor mais utilizado, em poliéster para exterior, foi o TGIC (triglicidil Isocianurato), mas devido à sua toxicidade foi substituído por outros. A β -hidroxialquilamida (HAA) é o substituto mais frequente [6, 7].

Os pigmentos são substâncias insolúveis cujo objectivo é dar cor e opacidade às tintas.

As cargas são substâncias inorgânicas usadas para dar “corpo” à tinta, conferindo também características importantes, como a dureza, cobertura em casos especiais ajudam a controlar o brilho.

Os aditivos são utilizados em pequenas quantidades para proporcionar às tintas propriedades especiais de acordo como a sua utilização, por exemplo, brilho, estendimento, aderência à superfície, desgaseificação e resistência à riscagem, entre outros.

A produção de tintas em pó envolve essencialmente 3 processos [1]: a pré-mistura, a extrusão e a micronização. Numa primeira fase as matérias-primas são pesadas e introduzidas num pré misturador resultando uma mistura macroscopicamente homogênea. Esta mistura entra numa extrusora onde ocorre a fusão da resina que vai envolver os outros componentes, a temperatura da extrusão varia de 70 a 140 °C. De seguida, o produto extrudado, que já se encontra homogeneizado, é arrefecido e triturado, sendo posteriormente moído até atingir a distribuição granulométrica pretendida, geralmente com um diâmetro médio de 40 µm. Na Figura 1 está representado o processo de fabrico de tintas em pó.

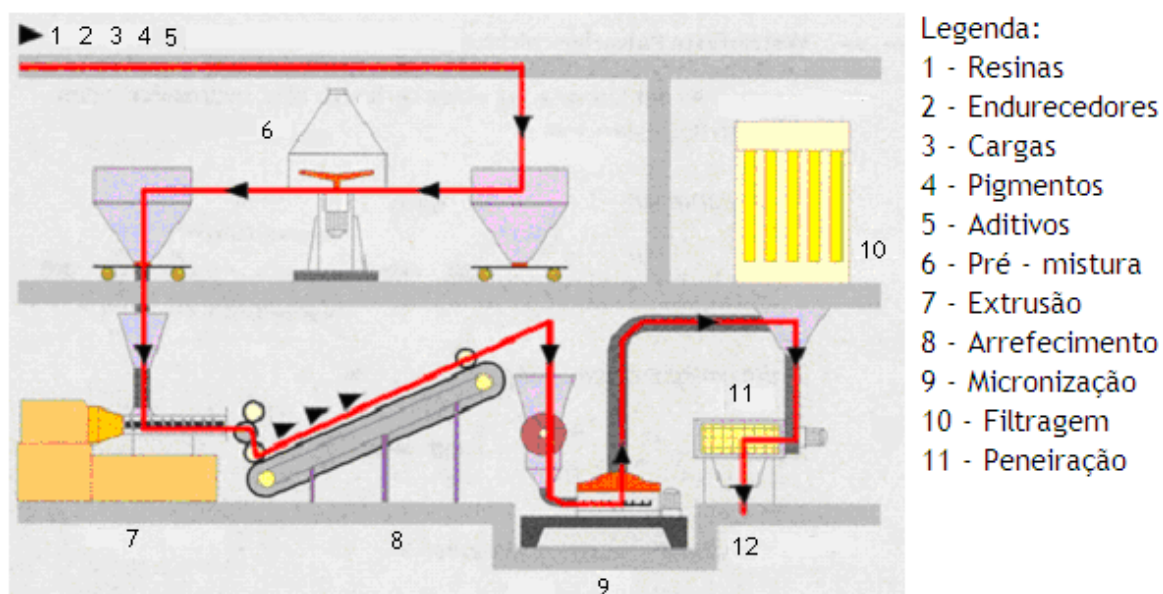


Figura 1: Ilustração esquemática do processo de fabrico de tintas em pó (adaptado de [8]).

A aplicação da tinta em pó é feita recorrendo a processos electrostáticos, utilizando uma pistola electrostática [9]. As partículas da tinta são electrodepositadas na superfície metálica, mantendo-se nesta por um período de tempo suficiente para que vá à estufa onde ocorre a cura do material. A cura é a etapa onde se dá a reacção

entre a resina e o endurecedor. O tempo e a temperatura de cura dependem do tipo de resina utilizado, variando normalmente dos 140 aos 200 °C.

1.1.2. Resistência à humidade

De acordo com o modelo de cor CIE $L^*a^*b^*$ [10, 11] (Comissão Internacional de L'Eclairage ou Comissão Internacional de Iluminantes) de 1976, cada cor, pode ser representada num sistema de eixos tridimensional, Figura 2, em que o eixo a^* define a tonalidade da cor, o b^* define a intensidade ou impureza da cor e o eixo L^* define luminosidade ou claridade. Segundo o mesmo modelo, o eixo L^* é o eixo vertical cujo valor máximo é 100, correspondendo à cor branca e o mínimo 0 que corresponde à cor preta. Os eixos a^* e b^* não têm valores limites, valores positivos de a^* representam a cor vermelha e negativos a cor verde, valores positivos de b^* representam a cor amarela e negativos a cor azul.

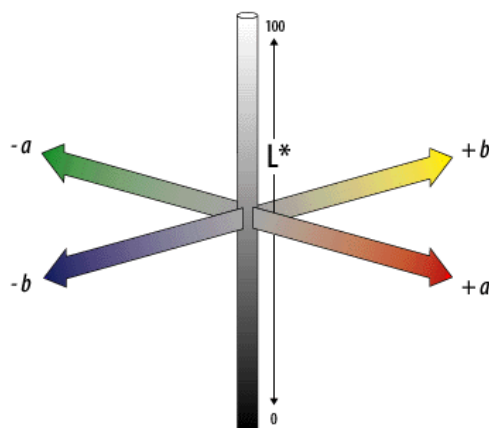


Figura 2: Espaço de cor CIE $L^*a^*b^*$ [142].

Os valores Δa^* , Δb^* e ΔL^* indicam o quanto uma amostra e um padrão diferem entre si no que diz respeito aos valores de a^* , b^* e L^* , o valor de ΔE corresponde à diferença total de cor e é calculado pela Equação (1.1).

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

De forma a padronizar as cores existentes no mercado surgiram catálogos de cor, sendo que o mais utilizado na indústria é o catálogo RAL (Rationelle Arbeitsgrundlagen für die praktiker des Lack [13]). Para cada cor do catálogo RAL, a GSB define um valor de ΔL^* limite admissível. [3].

Quando o revestimento de tinta em pó é submetido ao teste de resistência à humidade (elevada temperatura e humidade, 58°C e saturação), descrito no anexo 1, sofre um esbranquiçamento da cor, Figura 3, medido em termos de ΔL^* .

Este esbranquiçamento é um fenómeno reversível, isto é, pode ser corrigido com o teor de temperatura e humidade adequado. Quando o revestimento é sujeito a um aumento de temperatura e ar seco, o esbranquiçamento adquirido durante o teste de resistência à humidade desaparece.

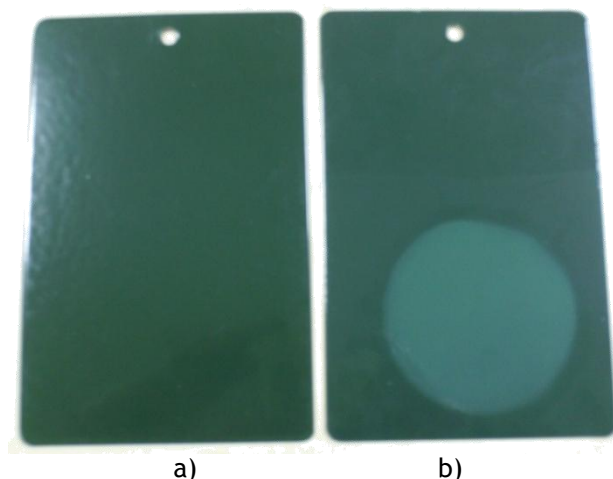


Figura 3: Placa metálica pintada antes, **a)** e depois, **b)** de submetida ao teste GSB de resistência à humidade.

Uma possível causa para o esbranquiçamento é o facto de que em contacto com a água e a temperaturas elevadas, na ordem dos 58 °C, o revestimento por pintura retém água em micro fissuras. Estas micro fissuras, sendo transparentes à luz originam a sua dispersão e, desta forma, a aparência esbranquiçada.

1.1.3. Luz visível

A luz visível é uma onda electromagnética situada na zona do espectro electromagnético com comprimentos de onda de 400 a 700 nm.

Quando um feixe de luz incide sobre uma superfície de um corpo pode ser transmitido (ou refractado), absorvido ou reflectido Figura 4.

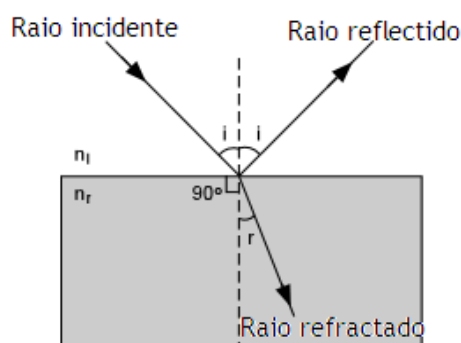


Figura 4: Representação esquemática dos fenômenos de refração e reflexão (adaptado de[14]).

A reflexão consiste na mudança de direcção da propagação da luz. A reflexão da luz pode ser regular ou difusa dependendo do material onde esta incide. Para superfícies planas a reflexão é regular, ou seja, difunde-se apenas numa direcção, e para superfícies que apresentam rugosidades a reflexão é difusa, o feixe é reflectido em várias direcções. A maior parte dos materiais reflecte a luz de uma forma difusa e é graças a este facto que os conseguimos ver. A cor destes objectos depende da quantidade de luz absorvida. Para que haja reflexão da luz são necessárias partículas com pelo menos cerca de 250 - 500 nm [15, 16].

A refração da luz ocorre quando o feixe de luz passa de um meio transparente para outro. Ocorre a mudança de direcção do feixe de luz devido à variação da sua velocidade. A velocidade da luz num determinado meio está relacionada com o índice de refração desse meio, n , Equação (1.2) [15]:

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

onde, n é o índice de refração, c é a velocidade da luz no vazio ($3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) e o v é a velocidade da luz num determinado meio.

Para um dado meio, a velocidade da luz e, consequentemente, o índice de refração, dependem do comprimento de onda da radiação electromagnética. O facto de os índices de refração serem diferentes para cada comprimento de onda produz um efeito denominado dispersão. É um fenómeno óptico que consiste na decomposição da luz branca em várias cores do espectro visível [14].

O esbranquiçamento observado no revestimento deve-se ao facto de que as moléculas de água, retidas nas micro fissuras do filme de tinta, originadas pela água, permitem a dispersão da luz em todo o espectro visível, as cores combinam-se, originando a cor branca.

O esbranquiçamento sofrido pela tinta é medido em termos de ΔL^* , e deve ser menor do que o valor limite, definido pela norma GSB, de acordo com a cor do catálogo RAL. O ΔL^* , é a diferença medida no eixo L^* , entre um padrão e uma amostra. Neste caso, o padrão será a peça pintada não sujeita ao teste de GSB e a amostra corresponde à zona da peça submetida ao teste. Este valor é medido através de um espectrofotómetro.

a. Espectrofotometria do visível

Espectrofotometria é um método de análise baseado em medidas de absorção da radiação electromagnética, que pode ser limitada a uma pequena região do comprimento de onda da radiação correspondente à luz visível ou ultravioleta (200 e 700 nm). O equipamento utilizado para medir a quantidade de luz reflectida ou transmitida por um objecto chama-se espectrofotómetro [17].

Um espectrofotómetro típico é constituído por três elementos principais [17, 18]: uma fonte de luz, um monocromador e um detector.

A fonte de luz ilumina a amostra, sendo utilizada uma lâmpada xénon, que emite radiação electromagnética na região UV e visível do espectro. Para comprimentos de onda apenas na região do visível é usado um filtro que filtra a radiação UV. O monocromador é uma rede de difracção, cuja função é separar o feixe de luz nos seus comprimentos de onda constituintes. Um sistema de fendas focaliza os comprimentos de onda desejados sobre a amostra. A radiação atravessa a amostra e atinge o detector, que regista a intensidade da luz reflectida. A Figura 5 mostra o espectrofotómetro utilizado neste projecto.



Figura 5: Espectrofotómetro utilizado no projecto.

1.1.4. Variáveis a estudar

Foram levantadas algumas hipóteses sobre possíveis causas para o esbranquiçamento da cor após o teste de resistência à humidade. Estas são esquematizadas na Tabela 1. São discutidas algumas técnicas de análise capazes de fornecer informações sobre a influência desses parâmetros.

Tabela 1: Resumo dos parâmetros a analisar bem como a influência desses parâmetros no esbranquiçamento da cor e a técnica de análise usada para verificar essa influência.

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

Uma quantidade de endurecedor baixa, menor do que a necessária, faz com que a reacção com a resina seja incompleta, bem como diminui a densidade de reticulação. Da mesma forma, um regime de cura insuficiente, quer em termos de temperatura ou de tempo de reacção, impede que o composto formado durante a reacção de cura tenha as suas propriedades maximizadas, tornando o revestimento mais susceptível de formar micro fissuras hidrofílicas.

As características das cargas utilizadas no que diz respeito ao seu tamanho, à sua forma ou a algum tratamento superficial a que estas sejam submetidas, podem ser mais ou menos propícias à formação das micro fissuras. De acordo com estas características, as cargas podem interagir de maneiras diferentes com a rede polimérica; uma maior interacção originará uma maior coesão do revestimento.

De seguida são apresentadas de uma forma sucinta as técnicas de análise utilizadas neste projecto.

a. Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento, do inglês differential scanning calorimetry (DSC), é um tipo de análise térmica que detecta alterações na capacidade calorífica de uma amostra quando sujeita a variações de temperatura [19].

A Figura 6 representa uma ilustração esquemática do funcionamento deste equipamento.

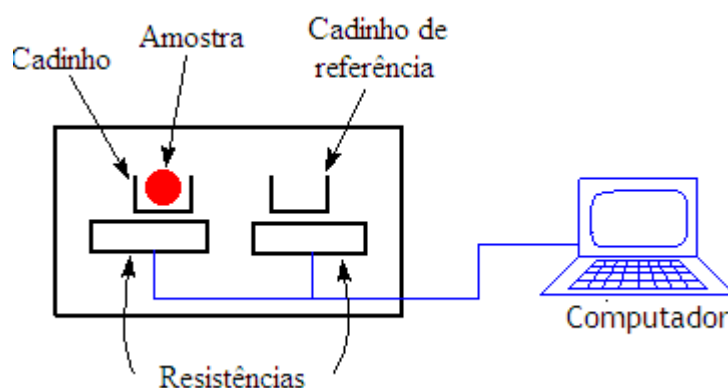


Figura 6: Ilustração esquemática de DSC (adaptado de [20]).

O funcionamento do equipamento baseia-se na imposição de uma rampa de aquecimento sendo depois medido o calor necessário para que a amostra siga essa rampa [21].

Através deste método é possível encontrar a temperatura de transição vítrea e verificar se a cura do material foi ou não completa. De uma forma simplificada, a temperatura de transição vítrea, T_g é definida como a passagem do estado rígido (vítreo) para um estado no qual as cadeias poliméricas possuem uma maior mobilidade. É um parâmetro muito importante das tinta em pó pois permite prever o comportamento de um determinado material com a temperatura e comportamento

reológico durante a produção e formação do filme [19]. Para além disto, uma tinta em pó com uma T_g mais baixa torna o polímero mais susceptível de adquirir micro fissuras, uma vez que as cadeias poliméricas possuem maior mobilidade.

b. Microscópio electrónico de varrimento

O microscópio electrónico de varrimento ou scanning electron microscope (SEM) em inglês, utiliza um feixe focalizado de electrões de alta energia para gerar uma variedade de sinais na superfície das amostras sólidas. Esses sinais resultam das interacções electrão/amostra e revelam informações sobre a amostra, incluindo morfologia externa (textura), composição química, estrutura cristalina e orientação de materiais que compõem a amostra [22]. A Figura 7 corresponde a um microscópio electrónico de varrimento utilizado no CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto).

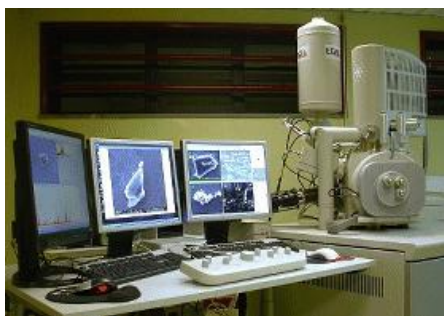


Figura 7: Equipamento para a realização de imagens SEM [23].

Os electrões adquirem velocidade e transportam quantidades significativas de energia cinética que, ao interagir com a amostra sólida são desaceleradas. Essa energia é dissipada reflectindo-se numa variedade de sinais produzidos. Estes sinais incluem electrões secundários e electrões retrodifundidos [22, 24].

Os electrões retrodifundidos resultam das colisões elásticas entre electrões e átomos da amostra. Átomos maiores (maior número atómico) têm uma maior probabilidade de produzir uma colisão elástica devido à sua maior área transversal, consequentemente o número de electrões retrodifundidos que atinge o detector é maior.

Por seu lado, os electrões secundários são produzidos por interacções inelásticas de electrões de alta energia com os electrões de valência dos átomos da amostra, o que

causa a saída de electrões desses átomos, que ao deixarem a amostra movem-se muito lentamente, possuindo uma energia de cerca de 50 eV. Contudo, os electrões provenientes de superfícies rasantes ao feixe de electrões possuem maior energia do que os provenientes de superfícies planas (que fazem ângulos de 90° com o feixe de electrões).

c. Microscopia de força atómica

A microscopia de força atómica, AFM (do inglês atomic force microscopy) tem a capacidade de obter imagens da superfície dos materiais sob as mais variadas condições (ar, vácuo ou em meio líquido) sem ser necessário revestir as amostras [25, 26].

É composto por uma ponta ou sonda (cantilever) que varre a amostra em estudo sendo medida a força de interacção entre os átomos da sonda e os da amostra - Figura 8. Dependendo da distância entre eles podem existir forças de atracção e repulsão.

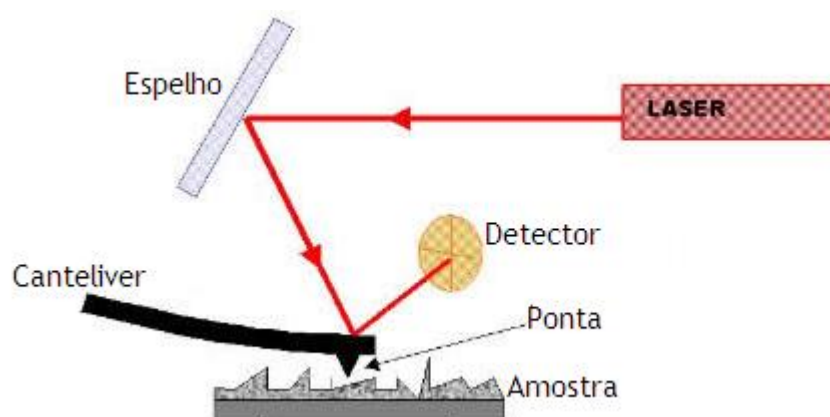


Figura 8: Representação esquemática do funcionamento do AFM (adaptado de [27]).

Existem várias formas de se obterem imagens por AFM dependendo das forças entre a ponta e a amostra [28]:

- Modo contacto;
- Não contacto;
- Contacto intermitente;

Na região onde actuam as forças de repulsão o método chama-se contacto, o cantilever dobra-se afastando-se da amostra. Por outro lado, na região atractiva, o método denomina-se por não contacto, neste caso, o cantilever oscila sobre a amostra sem tocá-la, mas as imagens obtidas têm uma resolução menor que no modo contacto

ou contacto intermitente. O contacto intermitente surge quando o cantilever é forçado a oscilar a uma certa frequência e a uma certa altura da amostra, de forma a que periodicamente ele a toque, ou seja, a força que age nesta forma de operação é por vezes atractiva e por vezes repulsiva.

d. Permeabilidade, método do hiato de tempo (“Time-Lag”)

Uma das propriedades dos revestimentos de tinta está relacionada com os mecanismos de transferência de massa que aí ocorrem, dependendo assim das características físicas da película de tinta. A transferência de massa resulta da imposição de uma força directriz que pode ser uma diferença de pressão, de concentração, de temperatura ou potencial eléctrico e das propriedades do meio, por exemplo a distribuição do tamanho dos poros, porosidade.

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) os poros podem ser classificados de acordo com o seu diâmetro, d , em [29]:

- Microporos - $d < 2$ nm
- Mesoporos - $2 \text{ nm} < d < 50$ nm
- Macroporos - $d > 50$ nm

Os mecanismos de transferência de massa de um gás permeante dependem essencialmente da dimensão e distribuição dos poros e da força directriz, podendo ser considerados quatro mecanismos: difusão de Knudsen, escoamento viscoso, difusão superficial e difusão molecular [30, 31].

- Difusão superficial - corresponde à difusão do gás na fase adsorvida, ao longo das paredes dos poros;
- Escoamento viscoso - ocorre quando as colisões predominantes são intermoleculares;
- Difusão de Knudsen - ocorre quando o tamanho dos poros é muito pequeno, as colisões entre as moléculas e as paredes dos poros são muito mais frequentes do que as colisões entre as moléculas.
- Difusão molecular - o soluto é transportado pelo movimento molecular das zonas de maior para zonas de menor concentração.

Não foi considerada a difusão molecular, uma vez que não são utilizadas misturas de gases. Por outro lado, a difusão superficial só ocorre de forma significativa nos microporos ou nos mesoporos muito pequenos, não sendo também considerada.

Normalmente são utilizados três métodos [32] para determinar os coeficientes de difusão dos gases em membranas: o método integral, o método diferencial e o método de sorção, sendo que, actualmente, o método integral é o mais utilizado. Um dos métodos integrais é o método “time-lag”, sugerido pela primeira vez por Daynes em 1920. Neste método, é aplicada uma diferença de pressão nos dois lados da membrana, e é medida a acumulação de gás do lado do permeado [33]. Na Figura 9, está representado o equipamento para pôr em prática este método.



Figura 9: Equipamento para a realização do método de medição da permeabilidade disponível na FEUP, “time - lag”.

1.2. Contributos do Trabalho

Com este trabalho foi possível encontrar uma filosofia de formulação que permite melhorar a resistência à humidade de cores mais sensíveis.

Fica em aberto a descoberta dos fenómenos físico e/ou químicos responsáveis pela menor resistência à humidade de algumas cores.

1.3. Organização da Tese

No capítulo 1 são apresentados os princípios teóricos do trabalho: tintas em pó e resistência à humidade, bem como uma breve descrição de todas as técnicas utilizadas.

No capítulo 2 é exibido o resultado da recolha de informações de relacionada com este trabalho.

No capítulo 3 são expostos os resultados obtidos assim como a discussão dos mesmos.

O capítulo 4 apresenta as conclusões obtidas após a análise dos resultados.

No capítulo 5 encontra-se a avaliação do trabalho realizado, bem como sugestões para trabalhos futuros.

2. Estado da Arte

O teste de resistência à humidade passou a ser exigido a partir de Julho de 2009, sendo portanto um assunto muito recente, não existindo conhecimentos científicos publicados sobre este tema específico.

Os artigos e patentes apresentados de seguida referem-se a formulações de tinta com capacidades de resistir à água e à intempérie, não se referindo à temperatura.

McConkey et al. [34], referem a invenção de um novo método de produção de tintas em pó, para que sejam mais resistentes ao impacto e impermeáveis à água (em substratos metálicos). Este novo método consiste num primeiro aquecimento da superfície metálica com uma resina, acima da sua temperatura de transição vítrea, de forma a formar uma primeira camada. Antes de ter gelificado, adiciona-se uma mistura de resina e partículas sólidas, finamente divididas, para formar uma segunda camada. Dá-se a fusão das duas camadas formando uma única camada homogénea com partículas sólidas reforçantes.

A patente Powder Coating Composition [35], de 1996 refere uma composição de tinta em pó que pode ser curada a baixa temperatura, apresentando uma boa resistência à intempérie. A composição da tinta em pó, de acordo com a citada invenção, consiste numa resina acrílica, um modificador de superfície e um ácido carboxílico polivalente que facilita a cura do material.

Em 1998, Lu et al. concluíram no seu artigo que a absorção de humidade por parte dos compósitos poliméricos depende da matriz polimérica e enchimentos, sendo que o silicone quando combinado com nitrito de boro apresenta uma maior resistência à humidade [36].

3. Descrição técnica e discussão dos resultados

Existem dois sistemas de resinas base, ou de referência, utilizados neste projecto: o sistema A composto por uma resina poliéster, um endurecedor amida, e carga X_1 , e um sistema B, formado por resinas poliéster e endurecedores, amida e epoxi, e carga tipo X_1 , tal como no sistema A.

Os regimes de cura base utilizados são de 180 °C durante 15 minutos ou 200 °C durante 10 minutos, independentemente do sistema de resina utilizado (A ou B).

Os testes foram realizados em placas metálicas pintadas electrostáticamente com a tinta a estudar.

O procedimento adoptado para testar a resistência à humidade, encontra-se descrito no anexo 1, para estes ensaios foram utilizados os seguintes materiais:

- Água desionizada, com uma condutividade menor que 4 μS ;
- Pipeta *Microman - Gilson*;
- Vidros de relógio com 6 cm de diâmetro;
- Papéis de filtro (Whatman nº. 1).

As medições do ΔL^* foram efectuadas através de um espectrofotómetro *Color - Eye 3100*, com iluminante D_{65} , representativo da luz do dia com um ângulo de 10°. As leituras foram efectuadas com especular excluída, de forma a que o brilho da tinta não interfira na medição do valor de ΔL^* .

Os valores de ΔL^* apresentados correspondem a uma média da leitura de duas placas com três leituras em cada placa.

3.1. Repetibilidade do método

De forma a verificar a variabilidade do método, realizaram-se 20 ensaios para o sistema A com uma resina de baixa cura (ou seja mais reactiva, cura a 160 °C durante 15 minutos), referentes à cor RAL 9005 (preto), cujo valor de ΔL^* limite é ± 4 . Para este estudo fizeram-se aplicações em várias placas metálicas no mesmo dia e com a mesma tinta, executando-se o teste GSB em dias diferentes. Os resultados estão apresentados no anexo 2.

Os primeiros 16 ensaios realizados apresentam um valor de ΔL^* médio de $8,77 \pm 1,79$. Para um intervalo de confiança de 95 %, os valores de ΔL^* deveriam estar compreendidos entre $7,82 < \Delta L^* < 9,73$. Tal não se verifica, facto que se deveu às variações de temperatura da estufa.

Foi adquirida uma nova estufa de forma a diminuir estas variações de temperatura. Os 4 ensaios referentes aos dias 10 e 11 de Maio de 2010 foram realizados neste novo equipamento, apresentando um valor de ΔL^* médio de $10,50 \pm 0,46$. Para o mesmo nível de confiança, os valores de ΔL^* deveriam estar compreendidos entre $9,76 < \Delta L^* < 11,24$. O que de facto acontece, desprezando-se assim as variações de temperatura da nova estufa.

Através destes ensaios verifica-se também que os valores de ΔL^* não estão relacionados com a espessura da camada de tinta.

3.2. Resultados dos testes GSB - Resistência à humidade

A maioria dos testes GSB de resistência à humidade foram realizados na cor RAL 6005 (verde-escuro), por ser esta uma das cores onde os valores de ΔL^* são mais problemáticos, ou seja a diferença claro/escuro entre a zona com e sem esbranquiçamento é maior. O valor de ΔL^* limite para esta cor é ± 4 .

3.2.1. Sistema A vs sistema B

Na Tabela 2 apresentam-se os resultados dos testes de resistência à humidade para os sistemas que serviram como referência para todas as alterações seguintes. Estes correspondem ao sistema base, sem nenhuma modificação:

- a) Sistema A, composto por uma resina poliéster e um endurecedor amida, sendo a única carga utilizada a carga X_1 , ensaio 1 e 2;
- b) Sistema B, formado por resinas de poliéster e endurecedores, amida e epoxi, e carga X_1 , ensaio 3 e 4.

Tanto o sistema A como o sistema B têm aprovação GSB, a partir do momento em que o teste de resistência à humidade passou a ser obrigatório, foi necessário também que estes dois sistemas cumprissem este requisito.

Tabela 2: Sistema A e B; cor RAL 6005 - Sistemas de referência.

Ensaio	Sistema de resinas	Alteração	Regime de cura (min/°C)	ΔL^* Lim = ± 4
1	A	Referência	15 / 180	10,42
2			10 / 200	7,39
3	B	Referência	15 / 180	13,59
4			10 / 200	11,94

Analisando os resultados expostos na tabela anterior verifica-se que o sistema A apresenta maior resistência à humidade que o sistema B, seja qual for o regime de cura utilizado, mas muito longe ainda do valor máximo aceite pela norma (± 4).

Foram realizadas análises DSC, SEM, AFM e permeabilidade a estes dois sistemas de forma a caracterizar cada um deles relativamente à temperatura de transição vítrea, topografia e densidade de reticulação, tentando encontrar assim razões para valores tão diferentes de ΔL^* .

a) Resultados análise DSC

A análise DSC foi efectuada num laboratório externo no equipamento *Mettler STAR SW 8.01*. Analisaram-se as tintas em pó do sistema A e do sistema B de referência, seguindo o método da Figura 10:

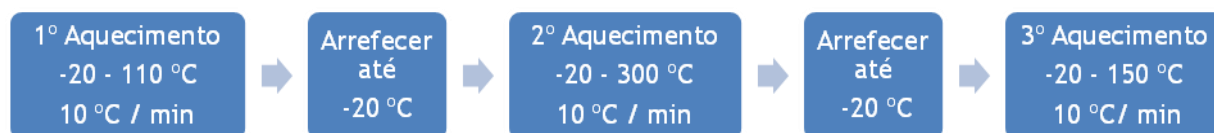


Figura 10: Rampas de aquecimento utilizadas na análise DSC.

Nas Figuras 11 e 12 estão representados os gráficos obtidos. Inicialmente foi efectuado um primeiro aquecimento de -20 a 110 °C a 10°C por minuto de forma a fazer o set point dos gráficos e eliminar o ruído (linha vermelha). Segue-se um arrefecimento até -20 °C e um aquecimento até 300 °C, onde se determina a T_g da resina não curada e onde ocorre a cura do pó (linha azul), um novo arrefecimento até -20 °C e um outro aquecimento de forma a determinar a T_g do pó curado (linha verde).

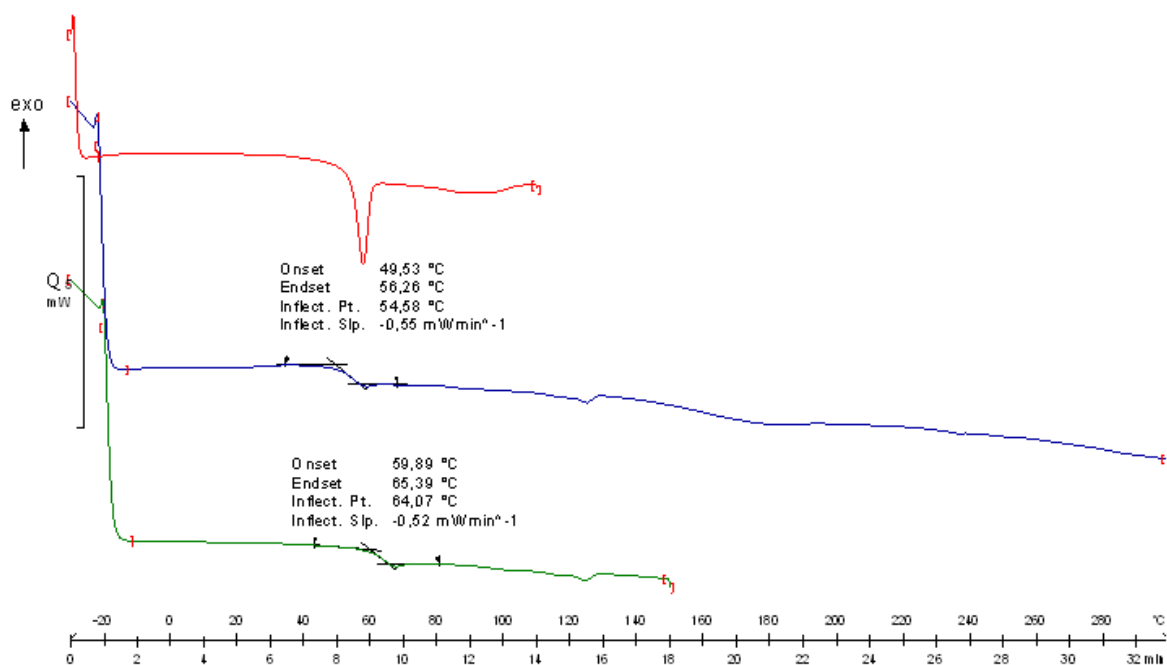


Figura 11: Gráfico da análise DSC para o sistema A.

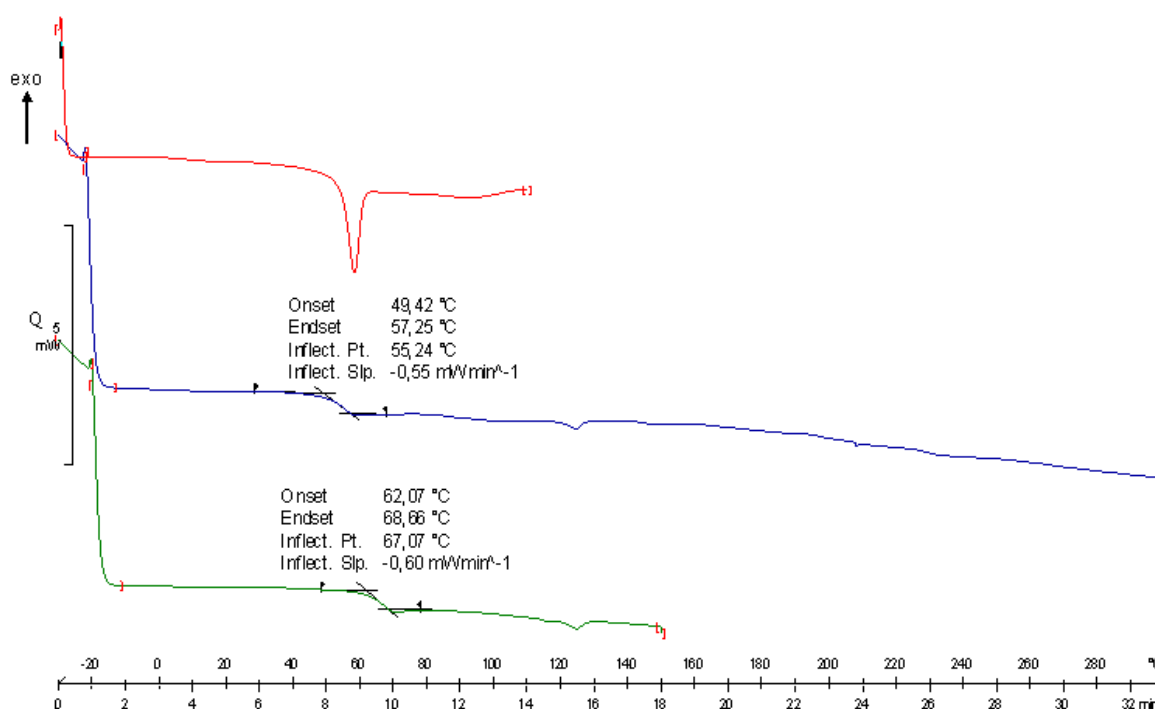


Figura 12: Gráfico da análise DSC para o sistema B.

Não é possível a visualização do pico de cura devido à formação de água na reacção de polimerização entre a resina e o endurecedor amida (informação fornecida pelo laboratório onde foram realizadas as análises DSC).

Ao analisar os gráficos é possível tirar algumas conclusões no que diz respeito à temperatura de transição vítrea de cada sistema, determinada pelo ponto de inflexão da curva. A temperatura de transição vítrea da tinta em pó não curado corresponde à T_g da própria resina, uma vez que a esta temperatura ainda não ocorreu a reacção entre a resina e o endurecedor. Aumentando a temperatura, ocorre a reacção de cura, a qual envolve a reticulação das cadeias poliméricas que se vão unindo umas às outras. Como a T_g varia com a mobilidade das cadeias poliméricas, uma maior reticulação destas proporcionará um valor mais elevado de temperatura de transição vítrea, tal como é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Temperatura de transição vítrea e intervalo de cura para o sistema A e B; cor 6005; ΔL^* limite = ± 4 .

	Sistema A		Sistema B	
	Tinta em pó não curado	Tinta em pó curado	Tinta em pó não curado	Tinta em pó curado
$T_g / ^\circ\text{C}$	54,58	64,07	55,24	67,07

Em ambos os sistemas, a temperatura de transição vítrea da tinta em pó curado é maior que a da tinta em pó antes da cura, não existindo diferenças significativas entre o valor da T_g do sistema A e B. A temperatura de execução do teste é inferior à T_g da tinta em pó curado.

b) Resultados da análise SEM

As fotografias SEM foram obtidas no CEMUP utilizando o microscópio *Fei Quanta 400 FEG / EDAX Pegasus X4M*. A Tabela 4 as indicações fornecidas por esta técnica.

Tabela 4: Indicações fornecidas pelo SEM.

Sinais produzidos	Electrões secundários	Electrões retrodifundidos
Indicação	Topografia	Número atômico
Zonas “brilhantes”	Superfícies irregulares	Maior número atômico
Zonas escuras	Superfícies planas	Menor número atômico.

Foi analisado o sistema A de referência com regime de cura de 15 min / 180 °C (ensaio 1) Figuras 13 e 14. E o sistema B de referência curado a 10 min / 200 °C (ensaio 3), Figuras 15 a 17.

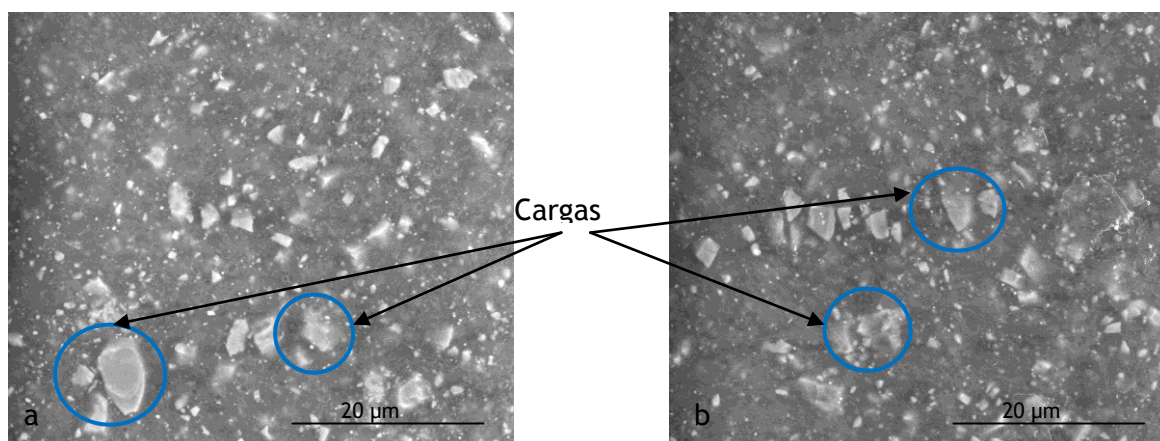


Figura 13: Imagem SEM, em modo SE de uma zona da placa do sistema A, curado a 15 min / 180°C, $\Delta L^*=10,42$, a) não submetida ao teste RH, b) submetida ao teste RH, com uma ampliação de 500 x.

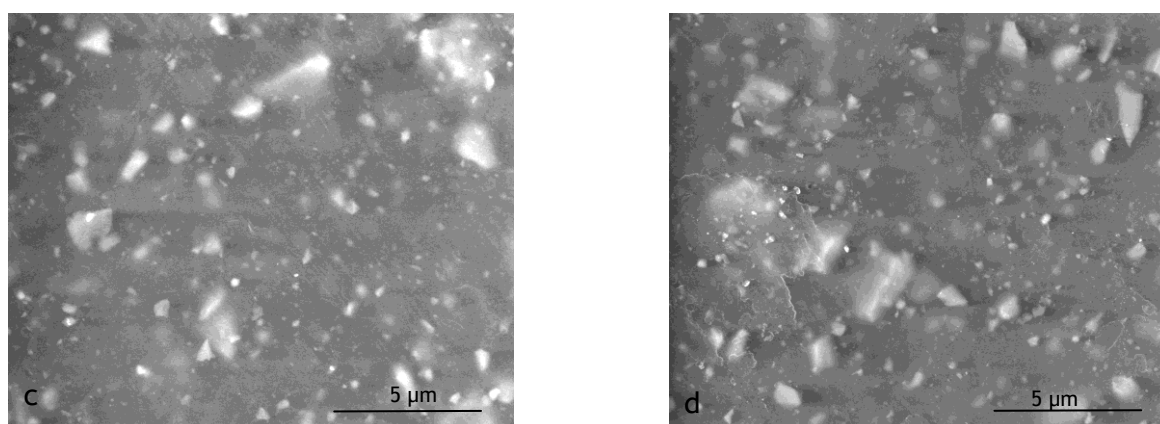


Figura 14: Imagens SEM, modo SE de uma zona da placa do sistema A, curado a 15 min / 180°C, $\Delta L^*=10,42$, c) não submetida ao teste RH, d) submetida ao teste RH, com uma ampliação de 15 000 x.

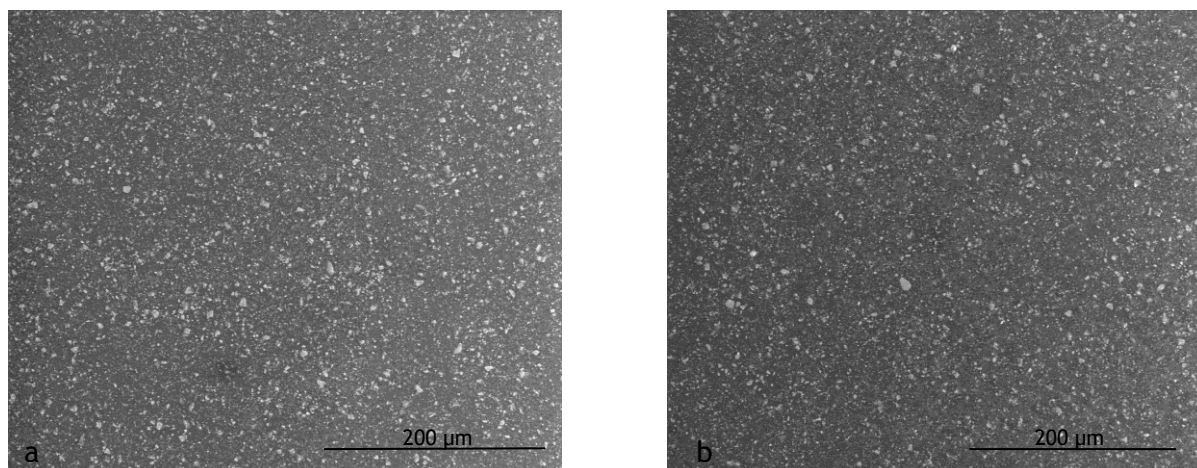


Figura 15: Imagens SEM, modo SE de uma zona da placa do sistema B, curado a 10 min / 200°C, $\Delta L^*=11,94$, a) não submetida ao teste RH, b) submetida ao teste RH, com uma ampliação de 500 x.

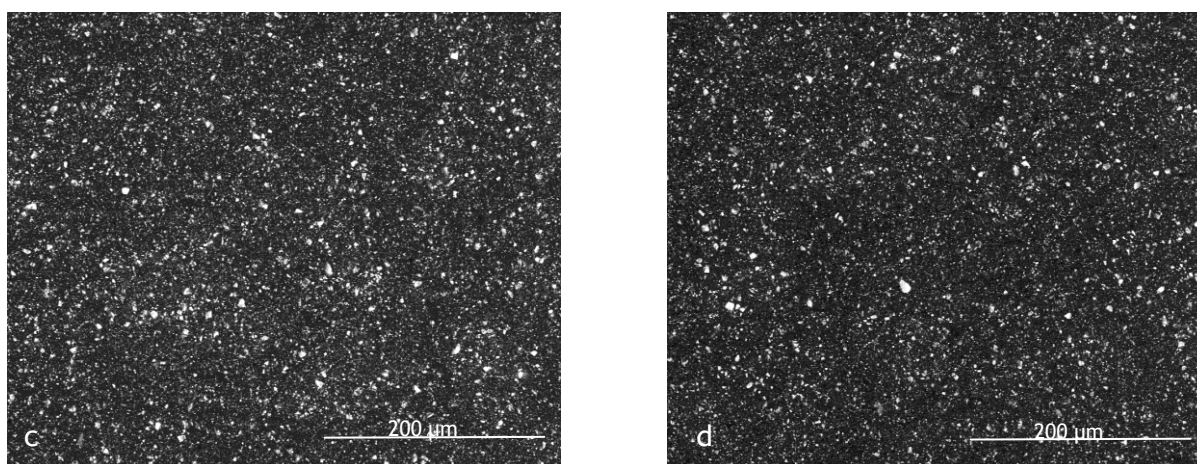


Figura 16: Imagens SEM, modo electrões retrodifundidos de uma zona da placa do sistema B, curado a 10 min / 200°C, $\Delta L^*=11,94$, c) não submetida ao teste RH, d) submetida ao teste RH, com uma ampliação de 500 x.

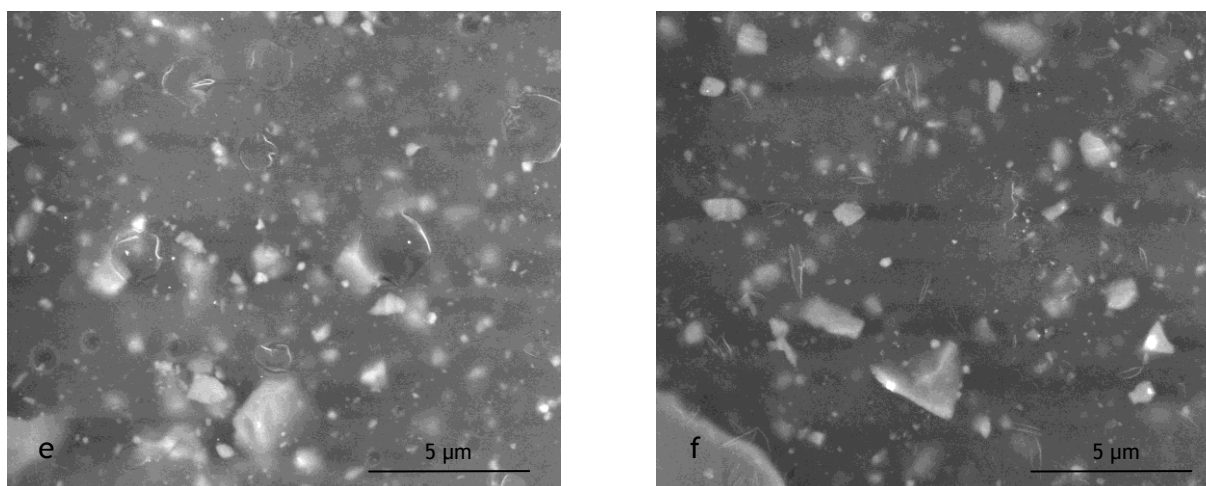


Figura 17: Imagens SEM, modo SE de uma zona da placa do sistema B, curado a 10 min / 200 °C, $\Delta L^*=11,94$, e) não submetida ao teste RH, f) submetida ao teste RH, com uma ampliação de 15 000 x.

Em nenhum dos casos foi possível a visualização de diferenças relativamente a espaços vazios ou alguma porosidade entre as duas zonas da placa, sendo a dispersão das cargas semelhante em ambos os casos (sem e com esbranquiçamento).

O facto de não se conseguirem verificar diferenças entre as duas zonas da placa, pode dever-se ao facto de ao fazer incidir o feixe de electrões sobre a superfície da amostra, esta aquecer e regenerar, não havendo assim diferenças entre as duas zonas.

Contudo, em algumas imagens parecem existir umas fracturas entre a carga e o filme de tinta, por exemplo, Figura.14 d) e 17 f).

c) Visualização através da lupa binocular

Foram efectuadas também visualizações através de uma lupa binocular - *Nikon SMZ 1500*, as quais foram fotografadas pela câmara *Nikon DS - Ri1*, Figuras 18 e 19.

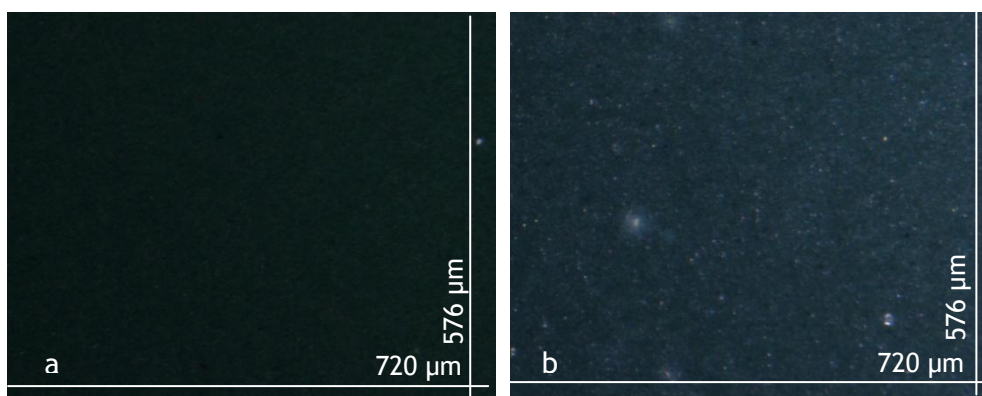


Figura 18: Imagens obtidas através da lupa binocular de uma zona da placa do sistema A, curado a 15 min / 180 °C, $\Delta L^* = 10,42$, a) sem esbranquiçamento, b) com esbranquiçamento, com uma ampliação de 15 x.

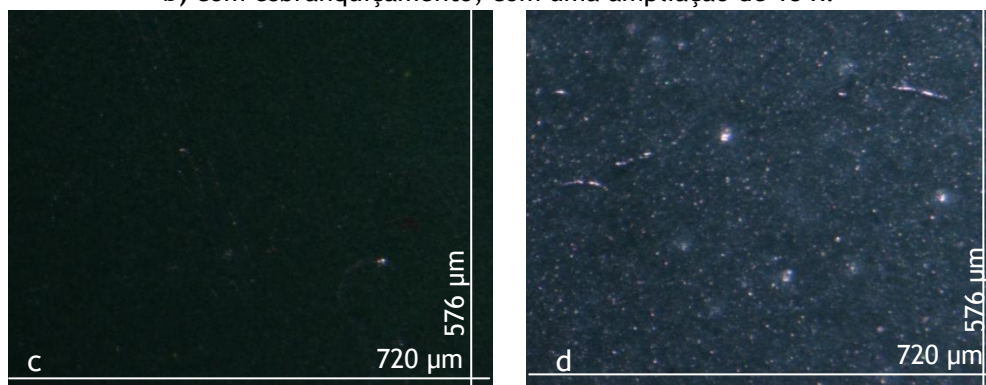


Figura 19: Imagens obtidas através da lupa binocular de uma zona da placa do sistema AB, curado a 15 min / 180 °C, $\Delta L^* = 13,59$, c) sem esbranquiçamento, d) com esbranquiçamento, com uma ampliação de 15 x.

Observando as Figuras 17 e 18, verifica-se que ao passar para uma zona com esbranquiçamento, aparecem uns pontos brilhantes. Pelo seu tamanho (2 - 4 μm), estes pontos parecem ser cargas utilizadas na formulação das tintas, parecendo indicar um desprendimento destas em relação ao filme formado pela resina, formando microfissuras.

d) Resultados da análise AFM

As imagens por AFM foram obtidas utilizando o equipamento *Veeco Multimode NanoScope IVa*, disponível no CEMUP, em modo de contacto intermitente.

Foram analisados o sistema A e B curados a 180 °C durante 15 minutos. As imagens obtidas estão apresentadas nas Figuras 20 a 23.

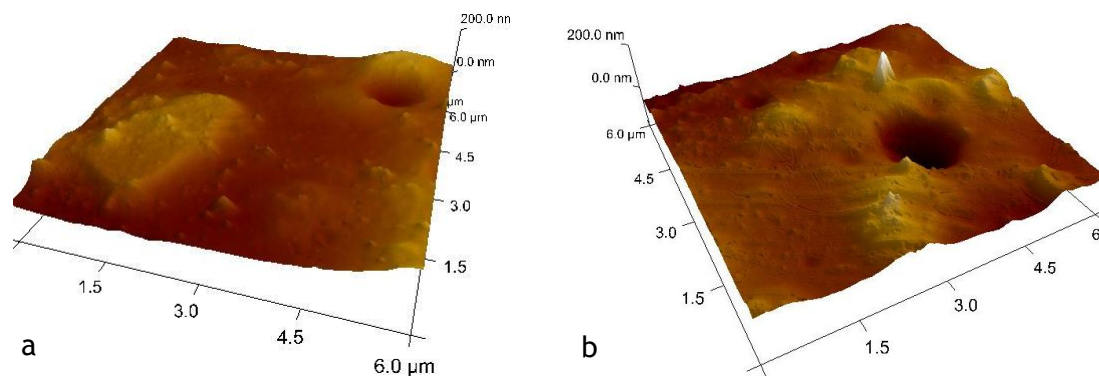


Figura 20: Imagem em 3D de uma zona da placa do sistema A, curado a 15 min / 180 °C, $\Delta L^* = 10,42$, a) não submetida ao teste RH, b) submetida ao teste RH.

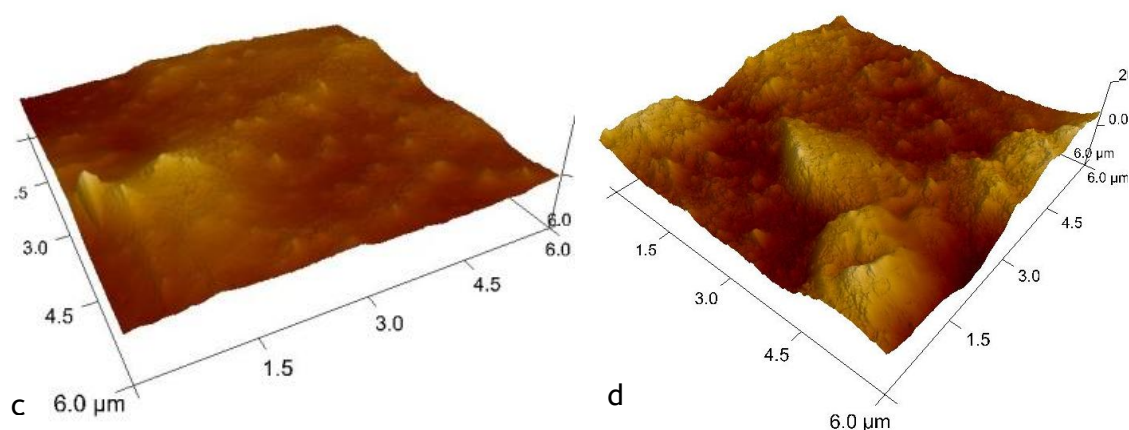


Figura 21: Imagem em 3D de outra zona da placa do sistema A, curado a 15 min / 180 °C, $\Delta L^* = 10,42$, c) não submetida ao teste RH, d) submetida ao teste RH.

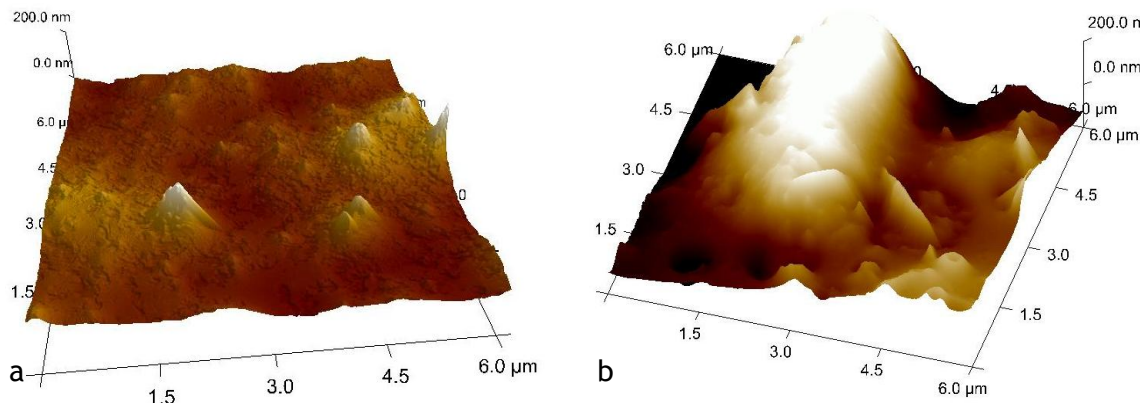


Figura 22: Imagem em 3D de uma zona da placa do sistema B, curado a 15 min / 180 °C, $\Delta L^* = 13,59$, a) não submetida ao teste RH, b) submetida ao teste RH.

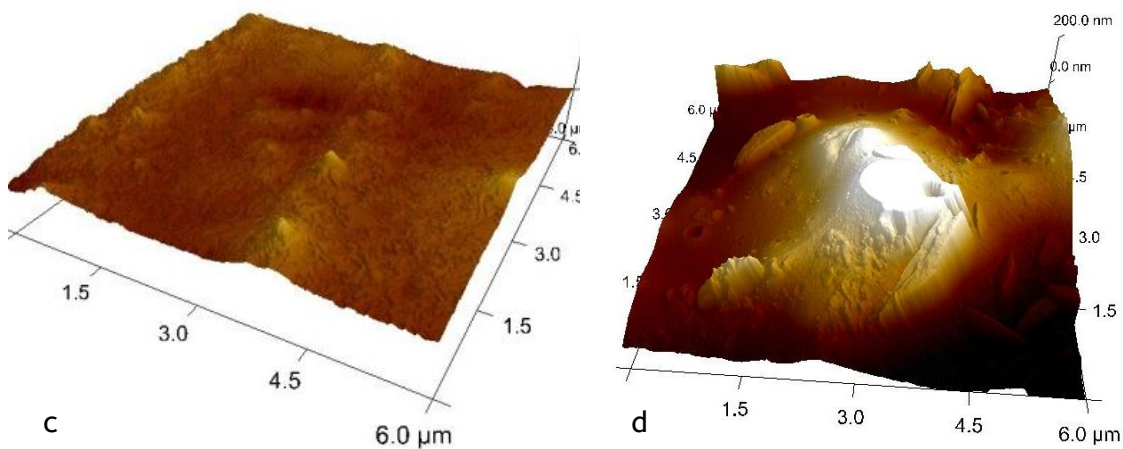


Figura 23: Imagem em 3D de outra zona da placa do sistema B, curado a 15 min / 180 °C, $\Delta L^* = 13,59$, c) não submetida ao teste RH, d) submetida ao teste RH.

É possível observar na topografia da amostra, estruturas mais elevadas e depressões, mostrando assim a irregularidade do filme de tinta. No entanto, esta análise, mostrou-se inconclusiva no que diz respeito a encontrar um padrão de modificações entre as zonas com e sem esbranquiçamento ou entre sistemas.

e) Resultados de Permeabilidade

Para a medição da permeabilidade foi necessária a utilização de uma célula de permeabilidade (Figura 24) na qual é inserida a amostra. A tinta foi aplicada num suporte - placa de cerâmica porosa, Figura 25.

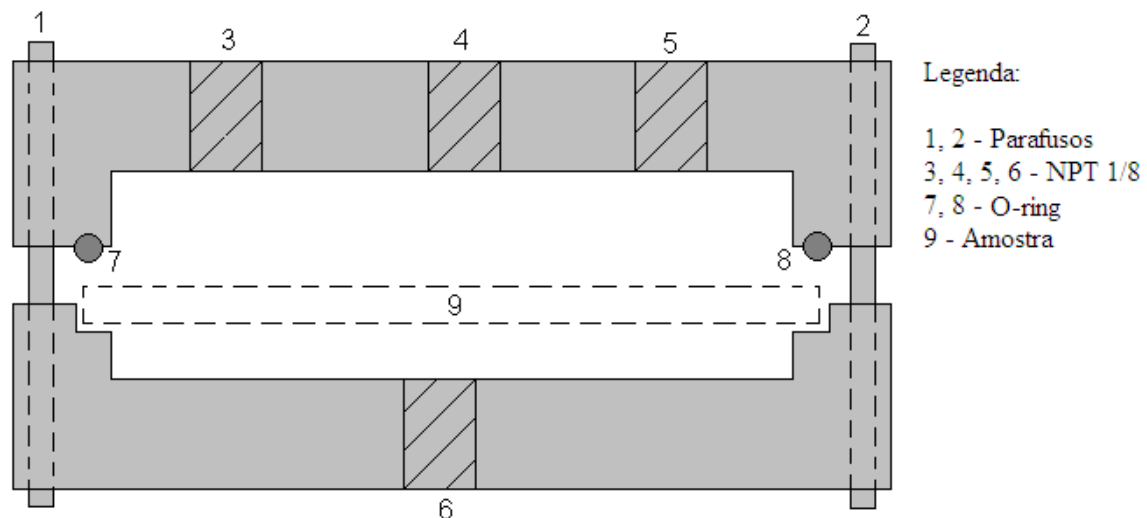


Figura 24: Representação esquemática da célula de medição de permeabilidade.

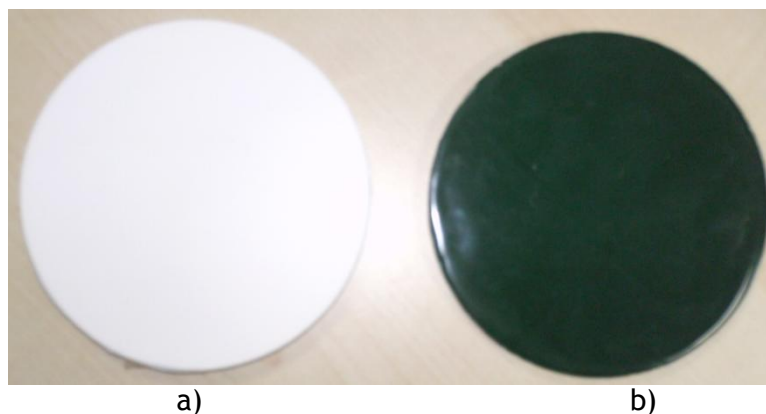


Figura 25: a) placa de cerâmica; b) placa de cerâmica com a amostra aplicada.

A amostra é colocada entre duas câmaras (a de alimentação e a do permeado). Inicialmente, as duas câmaras são cheias com um gás a uma determinada pressão. Num dado instante, é aumentada a pressão do lado da alimentação e, como consequência, alguma quantidade de gás irá permear através da membrana para uma câmara de volume conhecido, aumentando a pressão do lado do permeado [31]. Esse incremento de pressão corresponde ao caudal de permeado.

Os gases utilizados foram o hélio e o árgon, por possuírem geometria simétrica, esférica, e por serem inertes (hélio) ou muito pouco reactivos (árgon). As propriedades relevantes destes gases encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Massa molecular e viscosidade a 20 °C e 1 atm do hélio e do árgon [29].

	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Viscosidade a 20 °C (Kg m ⁻¹ s ⁻¹)
Hélio	4,003	1,98 x 10 ⁻⁵
Árgon	39,944	2,22 x 10 ⁻⁵

A permeabilidade de uma membrana a um determinado gás é definida através da Equação 3.1 [31].

$$L_i^* = \frac{F_i/A}{\Delta\mu_i/l} \quad (3.1)$$

onde 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.

A equação 3.1 traduz a razão entre o fluxo de gás que a atravessa e a força directriz a ele associado, por unidade de espessura desta

Tratando-se da permeação gasosa, a força directriz está relacionada com a diferença de pressão parcial entre a alimentação e o permeado:

$$\Delta\mu_i = p_{h,i} - p_{l,i} \quad 3.2$$

No caso de um gás puro:

$$\Delta\mu_i = P_h - P_l \quad 3.3$$

onde $p_{h,i}$ é a pressão parcial do gás i na alimentação, $p_{l,i}$ a pressão parcial do gás i no permeado, P_h a pressão total na alimentação e P_l a pressão total no permeado.

No presente trabalho, apenas são considerados dois mecanismos de transporte de massa: difusão de Knudsen e escoamento viscoso, pelo que é possível obter o raio dos poros através da Equação 3.2 [31]:

$$\frac{NRT}{(P_h - P_l)v_k} = \frac{\varepsilon}{l\tau} r_p + \frac{\varepsilon r_p^2 (P_h - P_l)}{l\tau 16 \mu v_k} \quad 3.4$$

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

Os ensaios de permeabilidade encontram-se em fase de execução.

3.2.2. Efeito do regime de cura

A temperatura de cura é um parâmetro que tem uma grande influência na resistência à humidade, facto já mostrado na Tabela 2, pois dependendo do grau de cura a reacção entre a resina e o endurecedor pode estar mais completa determinando as propriedades físicas e químicas do filme. Efectuou-se então, um outro ensaio com uma temperatura de cura superior, de forma a evidenciar este facto. Na Tabela 6 estão indicados os valores de ΔL^* das três temperaturas de cura utilizados para o sistema A.

Tabela 6: Sistema A ; cor RAL 6005 - Regimes de cura.

Ensaio	Sistema de resinas	Alteração	Regime de cura (min/°C)	ΔL^* Lim = ± 4
1	A	Referência	15 / 180	10,42
2			10 / 200	7,39
5			10 / 220	3,34

É notório o efeito da temperatura: quanto maior, menor o valor de ΔL^* , ou seja, menor o esbranquiçamento da tinta quando esta é sujeita ao teste GSB. Apesar do valor de ΔL^* para o ensaio 5 ser menor que 4, este ensaio não é aceitável uma vez que requer uma elevada temperatura de cura, não sendo viável a nível industrial, além de que compromete a estabilidade de alguns componentes da tinta. Em todos os sistemas utilizados se verifica uma diminuição do valor de ΔL^* para temperaturas mais elevadas.

3.2.3. Cargas

Realizaram-se ensaios com objectivo de estudar a influência das cargas: tipo e quantidade (PVC, do inglês Pigment Volume Concentration) neste requisito GSB. Nas próximas tabelas (Tabela 7, 8) estão representados os resultados para o sistema A com regime de cura 15 min / 180 °C. Para o regime de cura de 10 min / 200 °C e para o sistema B os resultados encontram-se no anexo 3.

Para estudar o efeito do PVC na resistência à humidade, diminuiu-se a quantidade de carga: reduziu-se para 1/3 da carga inicial, ensaio 7, e retirou-se toda a carga, ensaio 9.

Tabela 7: Sistema A; cor RAL 6005 - Alterações na quantidade de carga.

Ensaio	Sistema de resinas	Alteração	Regime de cura (min/°C)	ΔL^* Lim = ± 4
1	A	Referência	15 / 180	10,42
7		1/3 da carga actual	15 / 180	8,17
9		Sem carga	15 / 180	7,03

Apesar do valor de ΔL^* diminuir com a diminuição do PVC, este decréscimo não é suficiente para que a diferença entre o claro e escuro cumpra o requisito GSB para esta cor.

Testaram-se cargas com diferentes composições químicas para estudar a influência que estas teriam no valor de ΔL^* . Os resultados deste estudo estão expostos na Tabela 8.

Tabela 8: Sistema A; cor RAL 6005 Alteração do tipo de carga.

Ensaio	Sistema de resinas	Alteração	Regime de cura (min/°C)	ΔL^* Lim = ± 4
1	A	Referência (Carga X_1)	15 / 180	10,42
13		Carga X_2	15 / 180	9,38
15		Carga X_3	15 / 180	15,33
17		Carga X_4	15 / 180	11,93
19		Carga Y	15 / 180	6,45
21		Carga Z_1	15 / 180	3,36
23		Carga Z_2	15 / 180	5,66
25		Carga Z_3	15 / 180	4,70

Nota: A notação carga X, Y, Z representa cargas com diferentes composições químicas

Há uma grande diferença no valor de ΔL^* dependendo do tipo de carga utilizada, sendo que as cargas do tipo X apresentam os valores de ΔL^* mais elevados. As cargas do

tipo Z originam os valores mais baixos de ΔL^* obtendo-se o melhor resultado quando se utiliza a carga Z₁, sendo o único caso em que o ΔL^* é menor que o limite.

Perante este facto e de forma a perceber melhor a influência das cargas nos valores de ΔL^* , realizaram-se medições de pH, de condutividade e a determinação do tamanho médio das partículas das diferentes cargas utilizadas. A determinação do tamanho médio das partículas foi efectuada com o intuito de verificar uma possível relação entre o diâmetro médio das mesmas e a resistência à humidade. Uma vez que partículas mais pequenas poderiam “preencher” os espaços existentes pela rede polimérica, fazendo assim diminuir o valor de ΔL^* .

As medições do pH e da condutividade foram efectuadas para verificar a hipótese de os sais presentes nas cargas influenciariam de forma negativa a resistência à humidade. Na verdade, estes sais ao serem dissolvidos na água durante a execução do teste de resistência à humidade, podem deixar espaços vazios no revestimento, havendo assim maior dispersão da luz.

Na Figura 26 estão apresentados os resultados obtidos para as medições de pH, condutividade e tamanho médio das partículas, realizados nos laboratórios do DEQ_FEUP (no anexo 4 estão apresentados os resultados em detalhe).

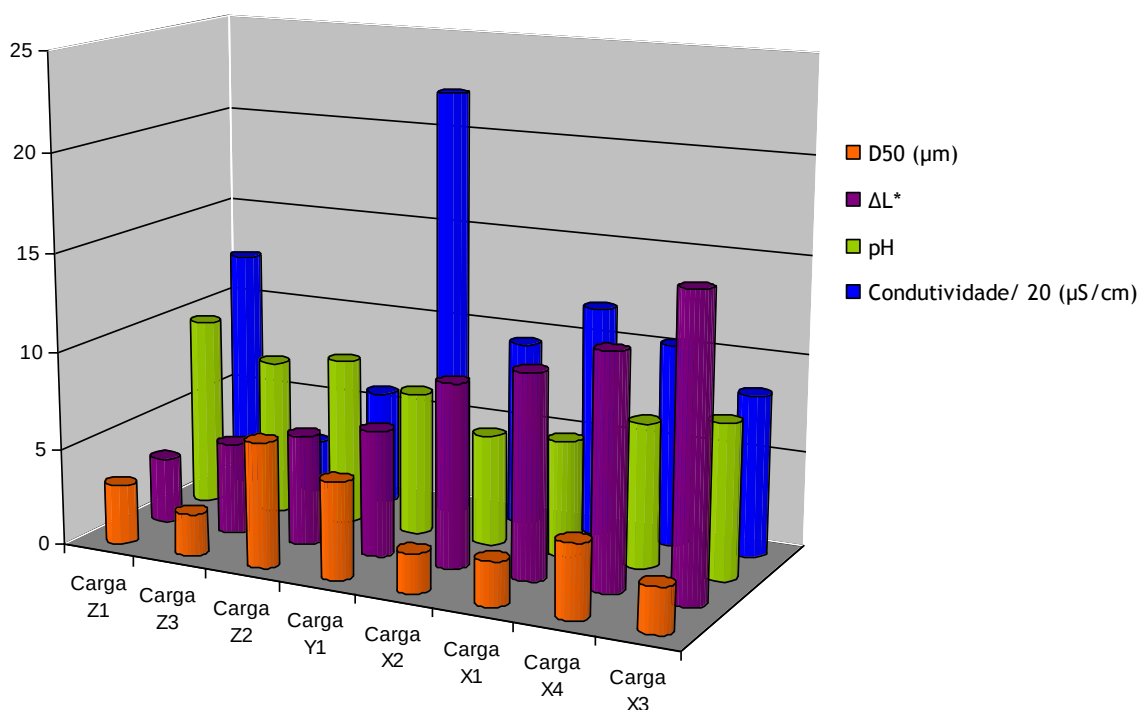


Figura 26: Gráfico dos valores de ΔL^* , diâmetro médio das partículas, pH e condutividade de todas as cargas utilizadas no projecto.

Para testar de uma forma mais detalhada a influência da condutividade realizou-se uma nova experiência no sistema de referência. Diminui-se e aumentou-se o valor desta propriedade efectuando-se o teste GSB nas duas condições. Para isso, “lavou-se” a carga X_1 , de forma a retirar a máxima quantidade de sais solúveis, diminuindo assim a condutividade, ensaio 29. Por outro lado, de forma a aumentar a condutividade adicionou-se à formulação do ensaio anterior cloreto de sódio puro (condutividade = 131,1 mS/cm). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9 para um regime de cura de 15 min / 180°C.

Tabela 9: Valores de ΔL^* obtidos para diferentes valores de condutividade.

Ensaio	Condição	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	ΔL^*
1	Referência (carga X_1)	512	10,42
29	Carga X_1 “lavada”	426	13,17
31	Carga $X_1 + 0,1\%$ NaCl	442	15,50

(*) Condutividade determinada através da técnica espectroscopia de impedância electroquímica.

Com base nos resultados de condutividade e ΔL^* obtidos, não foi encontrada nenhuma relação entre eles.

Para a análise da morfologia das cargas, efectuaram-se observações de microscopia electrónica de varrimento, com várias ampliações e microanálise raios - X, de forma a analisar a composição de cada carga. Na figura que se segue, Figura 27, apresentam-se as imagens SEM no modo electrões secundários para carga Z_1

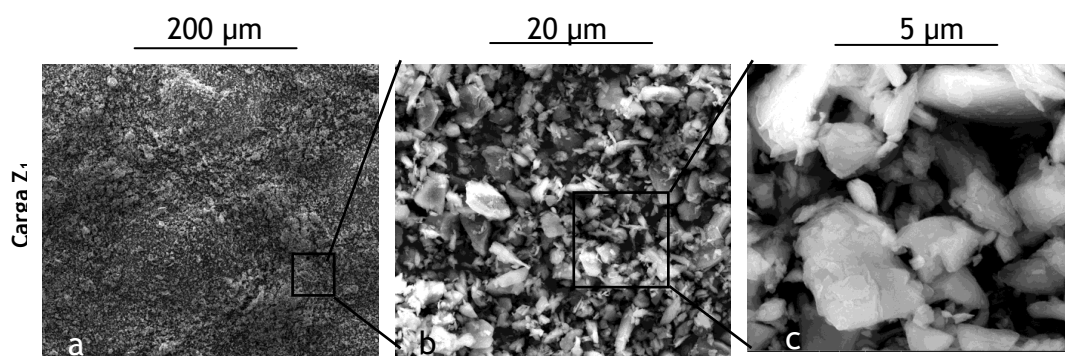


Figura 27: Imagens SEM, em modo SE, para carga Z_1 com uma ampliação de: a) 500x, b) 5 000x, c) 20 000x.

Para todas as cargas analisadas verifica-se uma dispersão de tamanhos de partículas e morfologia irregular. Contudo, as partículas das cargas X_3 e X_4 são as que apresentam maior regularidade na sua morfologia, apresentando forma esférica, e menor dispersão de tamanho. As cargas do tipo Z apresentam-se sob a forma lamelar.

No anexo 5 encontram-se as fotografias e a análise raio - X efectuada às restantes cargas.

Realizaram-se também análises AFM para os casos em que se utilizou a carga do tipo Z_3 e do tipo X_3 que apresentavam, respectivamente menores e maiores valores de ΔL^* . As imagens obtidas estão expostas no anexo 6.

As cargas do tipo Z apresentam um custo mais elevado do que os outros tipos de cargas, pelo que se tentou a redução da sua quantidade e a combinação com outras cargas de menor custo.

Relativamente ao ensaio de referência (para a carga Z_3 , ensaio 25, Tabela 10), reduziu-se para 1/3 a quantidade de carga (ensaio 33). Num outro ensaio utilizaram-se as cargas Z_3 e X_1 em proporções semelhantes.

Tabela 10: Sistema A; cor RAL 6005 - Alteração da quantidade da carga Z_3 e combinação desta com a carga X_1 .

Ensaio	Sistema de resinas	Alteração	Regime de cura (min/°C)	ΔL^* Lim = ± 4
1	A	Referência carga X_1	15 / 180	10,42
25		Carga Z_3	15 / 180	4,70
33		1/3 Carga Z_3	15 / 180	5,53
35		50 % Carga Z_3 +50 % Carga X_1	15 / 180	7,95

Nota: A percentagem das cargas corresponde a percentagens mássicas.

A diminuição da quantidade da carga Z_3 não teve um efeito positivo.

A carga X_1 utilizada juntamente com a carga Z_3 teve um efeito negativo no valor de ΔL^* .

3.2.4. Quantidade de endurecedor utilizado

De forma a verificar se a quantidade de endurecedor utilizada seria suficiente para reagir com toda a resina, realizaram-se ensaios no sistema A e B reforçando-se esse mesmo componente, Tabela 11.

Tabela 11: Sistemas A e B; cor RAL 6005 - Reforço do endurecedor.

Ensaio	Sistema de resinas	Alteração	Regime de cura (min/°C)	ΔL^* Lim = ± 4
1	A	Referência	15 / 180	10,42
37		+ 15% Endurecedor amida	15 / 180	8,63
3	B	Referência	15 / 180	13,59
39		+50% Endurecedor epóxi	15 / 180	10,41
41		+50% Endurecedor amida	15 / 180	13,75
43		+20% Endurecedor epóxi + 20% Endurecedor amida	15 / 180	14,69

Nota: A percentagem dos endurecedores corresponde a percentagens mássicas.

No caso do sistema A a maior quantidade de endurecedor faz diminuir o valor de ΔL^* em 17%, o que leva a concluir que a quantidade usada não seria suficiente. No entanto, este decréscimo do valor de ΔL^* não é suficiente para cumprir o requisito da norma GSB.

Para o sistema B, para uma maior concentração da amida, os resultados não sofrem alteração. Utilizando uma maior quantidade dos dois endurecedores, os valores de ΔL^* aumentam cerca de 8 %. Os melhores resultados obtêm-se ao adicionar mais 50 % do endurecedor epoxi, onde o valor de ΔL^* diminui cerca de 23 %. Estes resultados, permitem concluir, que no sistema de referência B a quantidade do endurecedor amida é suficiente, pois quando se utiliza uma quantidade maior do que a estequiométrica o valor de ΔL^* não se altera.

No caso em que se reforçam os dois endurecedores, o valor de ΔL^* aumenta pois apesar do endurecedor epoxi ser reforçado, não o é em quantidade suficiente. O endurecedor amida reforçado está em excesso.

3.2.5. Alteração do método de fabrico

Segundo as imagens SEM e as imagens obtidas através da lupa binocular, parecem existir fracturas entre a carga e o filme formado pela resina e endurecedor. Este ensaio tem uma formulação igual à do sistema original, a única diferença é o

método de fabrico. Para conseguir uma maior proximidade entre o endurecedor e a carga foi realizada uma pré mistura inicial destes dois componentes, ensaio 45.

De acordo com os resultados obtidos, Tabela 12, o facto de a carga ser misturada em primeiro lugar com o endurecedor e, só depois se juntarem os restantes componentes da tinta, não apresenta qualquer alteração no valor de ΔL^* .

Tabela 12: Sistema A; cor RAL 6005 - Alteração do método de fabrico.

Ensaio	Sistema de resinas	Alteração	Regime de cura (min/°C)	ΔL^* Lim = ± 4
1	A	Referência	15 / 180	10,42
45		Premix - Carga X_1 + endurecedor amida	15 / 180	10,94

3.2.6. Utilização do hidróxido de potássio (KOH)

Os próximos ensaios pretendem mostrar a teoria de que o esbranquiçamento da tinta, quando esta é sujeita ao teste GSB de resistência à humidade, é provocado pela penetração de água nas micro fissuras, existentes no filme de tinta permitindo a dispersão da luz. Para isso, foi utilizado o hidróxido de potássio. Este é lixiviado aquando do contacto com a água durante o teste de resistência à humidade, abandonando a tinta deixando espaços vazios que serão ocupados pelas moléculas de água; estas irão provocar uma maior dispersão da luz e, conseqüentemente um valor mais elevado de ΔL^* , ou seja, maior esbranquiçamento. Na Tabela 13 estão apresentados os resultados obtidos.

Tabela 13: Sistema A; cor RAL 6005 - Utilização do KOH.

Ensaio	Sistema de resinas	Alteração	Regime de cura (min/°C)	ΔL^* Lim = ± 4
1	A	Referência	15 / 180	10,42
47		0,1 % KOH	15 / 180	16,33
49		0,4 % KOH	15 / 180	27,00

Nota: A percentagem de KOH corresponde a percentagens mássicas.

De facto, para uma maior quantidade de hidróxido de potássio o valor de ΔL^* também é maior, indicando assim algum fundamento da teoria referida acima.

3.2.7. Resinas alternativas

Nos ensaios seguintes foram testadas diferentes resinas poliéster reticuladas com o HAA. Os resultados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Sistema Poliéster / HAA; cor RAL 6005 - Resinas poliéster / HAA.

Ensaio	Sistema de resinas	Alteração	Regime de cura (min/°C)	ΔL^* Lim = ± 4
1	Poliéster / HAA	Referência	15 / 180	10,42
51		Substituição resina_1	10 / 180	10,35
53		Substituição resina_2	10 / 180	11,11

Os resultados obtidos para os sistemas com resinas alternativas, tanto resina_1 como a resina_2 apresentam valores de ΔL^* iguais ou superiores ao sistema original. Não sendo por isso uma solução.

3.2.8. Novo sistema para homologação GSB

Para se obter a homologação de acordo com a norma GSB é necessário submeter 3 cores definidas pela norma a todos os testes, incluindo o teste de resistência à humidade. As cores definidas pela norma para um sistema standard (um ano na Florida) são: castanho (RAL 8014), vermelho (RAL 3016) e branco (RAL 9001).

Foi testado um sistema de cura a baixa temperatura (regime de cura: 15 min a 160 °C), utilizando a carga do sistema de referência (X_1), nas cores RAL 8014, RAL 9001 e ainda para a cor RAL 6005. Verificou-se que apenas a cor RAL 9001 obedecia ao requisito da norma GSB, Tabela 15.

Foram então efectuados ensaios substituindo a carga X_1 , de referência, pela carga Z_3 que teve uma influência muito positiva nos outros sistemas anteriormente testados.

Tabela 15: Novo sistema GSB com cura a baixa temperatura.

Cor	ΔL^* limite	ΔL^*	
		Carga utilizada: carga X_1	Carga utilizada: carga Z_3
3016	± 2	-----	0,49
6005	± 4	6,34	2,20
8014	± 3	6,27	3,12
9001	± 1	0,30	-----

A utilização da carga Z_3 permitiu uma melhoria significativa da resistência à humidade, passando as cores RAL 6005, RAL 8014 a cumprir o requisito.

3.3. Reversibilidade do esbranquiçamento

A zona esbranquiçada que aparece na placa quando esta é submetida ao teste de resistência à humidade é reversível, ou seja, quando sujeita a condições de humidade e temperatura adequadas desaparece. Estas condições ao ar seco e, dependendo da temperatura a que a placa é submetida, o tempo que o esbranquiçamento demora a desaparecer é variável, como se pode visualizar no gráfico da Figura 28.

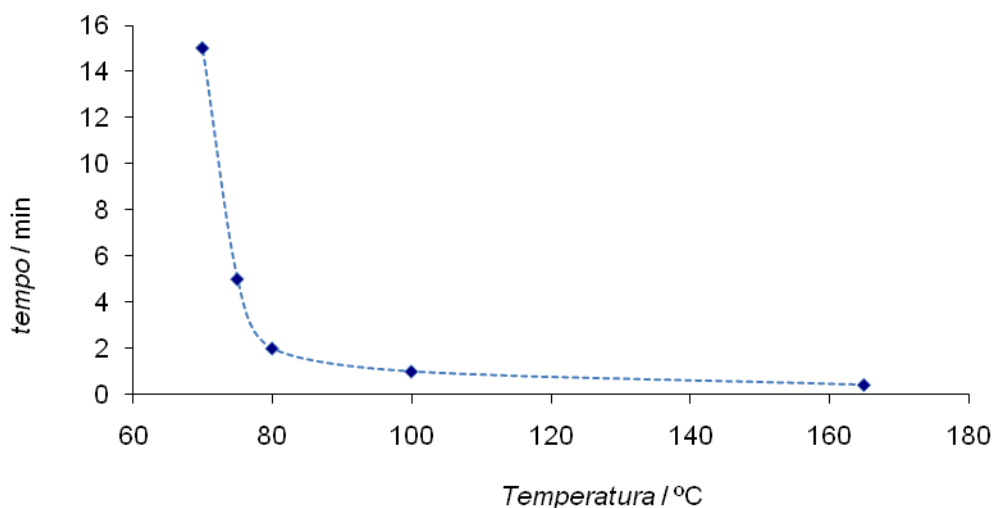


Figura 28: Gráfico da temperatura em função do tempo representativo da reversibilidade do esbranquiçamento.

4. Conclusões

Analisando todos os resultados obtidos, verifica-se que os valores de ΔL^* são sempre menores para o regime de cura de 10 minutos a 200 °C (temperatura máxima admissível) seja qual for o sistema de resinas ou a alteração efectuada, verificando-se assim que a temperatura de cura tem um efeito notório na diminuição do esbranquiçamento.

O tipo de carga utilizada é outro dos factores que contribui para diferentes resultados de resistência à humidade:

- Cargas do tipo X apresentam os maiores valores de ΔL^* ;
- Cargas do tipo Z apresentam valores de ΔL^* mais baixos do que as cargas tipo X e Y;
- No sistema A, na cor RAL 6005, a carga do tipo Z₁ é a única carga com a qual se obtém um valor de ΔL^* que cumpre o requisito da norma GSB;
- No sistema B, na cor RAL 6005, a carga Z₃ é suficiente para cumprir o mesmo requisito;
- A carga Z₃ quando combinada com outro tipo, carga X₁, apresenta uma resistência à humidade menor do que quando utilizada sozinha.
- Relativamente ao PVC, existem duas situações diferentes: verifica-se que quando a carga utilizada é do tipo X₁, um menor valor de PVC origina menores valores de ΔL^* . Por outro lado, quando se utiliza a carga Z₃, os menores valores de ΔL^* são obtidos para maiores valores de PVC, ou seja, maior resistência à humidade.

Não foi encontrada nenhuma relação entre os valores de pH, condutividade ou diâmetro médio das partículas das cargas e o valor de ΔL^* obtido para cada tipo de carga.

A quantidade de endurecedor amida utilizada no sistema A não é suficiente, pois quando se aumenta o valor de ΔL^* diminui. Por outro lado, para o sistema B, a quantidade deste componente é suficiente, uma vez que o valor de ΔL^* não se altera ao adicionar uma maior quantidade deste endurecedor. O valor de ΔL^* diminui quando se aumenta a quantidade do endurecedor epoxi. Em ambos os sistemas o decréscimo observado no valor de ΔL^* não é suficiente para cumprir o requisito da norma GSB.

Através das técnicas de caracterização utilizadas no projecto, SEM DSC e AFM, não foi possível comprovar que o esbranquiçamento do revestimento se deve à dispersão da luz pelas moléculas de água. No entanto, os ensaios realizados com base nessa teoria apresentaram resultados que iam nesse sentido. Por exemplo caso da utilização do hidróxido de potássio, onde este composto é lixiviado pela água, permitindo assim que haja um maior penetração desta e, consequentemente, um maior esbranquiçamento.

5. Avaliação do trabalho realizado

5.1. Objectivos Realizados

O objectivo deste trabalho foi desenvolver uma formulação de tinta em pó que cumpra o requisito da norma GSB, para o teste de resistência à humidade, ou seja, apresente um valor de ΔL^* menor do que o valor de limite exigido para cada cor. Esse objectivo foi alcançado reformulando os sistemas existentes (A e B), em algumas cores com a carga Z_3 .

Essa mesma carga, permite igualmente conseguir cumprir o requisito da norma GSB para o novo sistema que a CIN pretende homologar.

5.2. Limitações e Trabalho Futuro

No que diz respeito ao teste GSB de resistência à humidade, uma primeira dificuldade encontrada foi em relação ao papel de filtro. Actualmente o papel de filtro exigido pela norma GSB, S & S nº 595, apenas é produzido para aplicação em funil, “prefolded”, cuja utilização não seria possível neste teste. Após vários contactos com a empresa fabricante, Whatman, e após analisar as sugestões dadas pelos técnicos da mesma empresa, bem como outras empresas produtores de papéis de filtro, optou-se pela utilização do papel de filtro Whatman nº 1, cujas especificações se encontram na tabela abaixo, Tabela 16.

Tabela 16: Tabela comparativa de todas as propostas de papel de filtro relativamente ao exigido, 595.

	N.º	Espessura (mm)	Peso base (g m ²)	Velocidade de filtração herzberg (s)	Retenção (µm)
Whatman	1	0,18	88	150	11
	3	0,39	187	325	6
	595	0,15	68	80	4-7
	597	0,18	85	140	4-7
Kavon Filters	627	0,72	298,4	-----	4
	928	-----	263	-----	6

Quanto ao procedimento propriamente dito, a principal dificuldade encontrada foi em relação à não uniformidade do esbranquiçamento e consequente dificuldade na sua medição. Ao colocar os papéis de filtro embebidos em água na superfície da placa, é necessário garantir que este fica totalmente em contacto com a placa, não havendo ar entre eles, Figura 29.

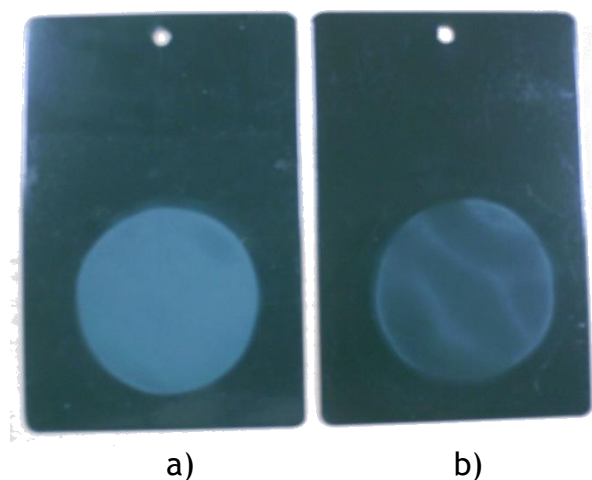


Figura 29: Placas submetidas ao teste de resistência à humidade: a) esbranquiçamento uniforme e b) esbranquiçamento não uniforme.

Para evitar a ocorrência do aspecto apresentado na Figura 29 b), é necessário prensar o papel de filtro contra a placa, mas de modo a que a água não saia.

Uma outra dificuldade que surgiu foi a temperatura da estufa. Segundo o teste de resistência à humidade da GSB, a temperatura deveria ser 58 ± 2 °C durante o período de teste; no entanto, inicialmente a temperatura não estabilizava chegando mesmo a atingir 63 °C. No sentido de colmatar esta dificuldade, foi adquirida uma nova estufa onde o problema de controlo de temperatura foi superado, anexo 7.

Uma outra dificuldade foi em relação ao equipamento para medição da permeabilidade. Devido a avarias do mesmo equipamento ou ocupação deste por outras pessoas, não foi possível a realização dos ensaios previstos.

Como trabalho futuro sugere-se a utilização de outros métodos como o CryoSEM, de forma a compreender melhor os fenómenos físicos e/ou químicos envolvidos no esbranquiçamento, bem como o estudo de uma formulação cujo preço do produto final seja mais baixo do que o obtido neste projecto.

5.3. Apreciação final

O objectivo de encontrar uma formulação de tinta que cumprisse o requisito da norma GSB de resistência à humidade foi conseguido, utilizando uma carga Z_3 .

Tratou-se de uma experiência muito enriquecedora, pois para além de ser o meu primeiro contacto com a indústria, envolveu diferentes temáticas, permitindo assim a aquisição de novos conhecimentos.

Referências

- 1 Davis, J., “Coating Technology - The Future: New and Emerging Technologies”, Coatings and Linings, Materials Performance, Novembro, 2003;
- 2 Harris, S., “Focus on Powder Coating”, Janeiro 2010, pag.1 - 3;
- 3 “International Quality Regulations For the Coating of Aluminium Building Components”, GSB AL 631, GSB International, Julho 2009;
- 4 Lange, P. G. d, “Powder Coating - Chemistry and Technology”, Hannover: Vincentz Network, 2004, Coating Compendia;
- 5 Liberto, N., Liberto, N.P., “User’s Guide To Powder Coating”, 4ª edição, 2003;
- 6 Harris, S., “Focus on Powder Coating”, Julho 2002, pag. 3 - 4;
- 7 Misev, T. A., Linde, R. v. d., “Powder Coating Technology: new developments at the turn of the century”, progress in Organic Coatings 34, 160 - 168, Elsevier 1998;
- 8 tiger-france.com/index.php?id=368&L=12&C=1), data de consulta: 16/03/2010;
- 9 Wang, F., Martinuzzi, R., Zhu, J., “Experimental study of particle trajectory in electrostatics powder coatings process”, Powder Technology 150, 20 - 29, Elsevier 2005;
- 10 Applications Notes, Vol. 8, No. 9, Insight on color, Hunter L, a , b color space, Hunter Lab, 2008;
- 11 Camargos, J. A. A., Gonzalez, J C., “A Colorimetria Aplicada como Instrumento na Elaboração de uma Tabela de Cores de Madeira”, Brasil Floresta, Nº 71, Setembro 2001;
- 12 http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html, data de consulta: 18/03/2010;
- 13 <http://www.apftv.pt/sistemasCor.aspx>, data de consulta: 16/06/2010;
- 14 <http://www.tulane.edu/~sanelson/geol211/proplight.htm>; data de consulta: 16/06/2010;
- 15 <http://physics.bu.edu/~duffy/py106/Reflection.html>, data de consulta: 21/06/2010;
- 16 http://www.rspdermato.med.br/images/online/artigo_fotoprotecao_scd.pdf, data de consulta: 18/05/2010;
- 17 Hirata, R. “Avaliação da refletância, transmitância direta e fluorescência de resinas compostas”, tese de doutoramento, 2008;
- 18 Marczenko, Z., Balcerzak, M., "Analytical Spectroscopy Library", Volume 10, 26 - 38, Elsevier 2000;

- 19 Gherlone, L., Rossini, T., Stula, V., “ Powder coatings and differential scanning calorimetry: the perfect fit”, Progress in Organic Coatings 34, 57 - 63, Elsevier, 1998;
- 20 www.pslc.ws/macrog/dsc.htm data de consulta: 18/03/2010;
- 21 Belder, G., Rutten, H.J.J., Perera, D.Y., “Cure characterization of powder coatings”, Progress in Organic Coatings 42, 142-149, Elsevier, 2001;
- 22 Nuno Miguel Martins, “A microscopia electrónica de varrimento na caracterização de materiais”;
- 23 http://www.cemup.up.pt/cemup_f.htm, data de consulta: 22/06/2010;
- 24 www.mee-inc.com/sem.html, data de consulta: 18/03/2010;
- 25 <http://www.nanoscience.com/education/afm.html>, data de consulta: 12/04/2010;
- 26 Filho, R. B., Mattoso, L. C., “Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica”, Comunicado Técnico 53, São Paulo, Setembro 2003;
- 27 www.npl.co.uk/nanoscience/surface-nanoanalysis/research/atomic-force-microscopy
- 28 “Atomic Force Microscopy: A Guide to Understanding and Using the AFM”, Galloway Group, Spring 2004;
- 29 Mulder, M., “Basic principles of membrane technology”, 2ª edição, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- 30 Mendes, A. M. M., “Laboratórios de Engenharia Química”, 1ª edição, ISBN: 972-752-052-9, FEUP edições, 2002;
- 31 Carneiro, C. C., “Permeabilidade de tintas aos iões cloreto e ao dióxido de carbono”, relatório de estágio *Prodep III*, FEUP / CIN, 2004;
- 32 Taveira, P., Mendes, A., Costa, C., “ On the determination of diffusivity and sorption coefficients using different time - lag models”, Journal of Membrane Science 221, 2003, 123 - 133;
- 33 Carneiro, C., Oliveira, F., Nogueira, J., Mendes, A., “Permeability of Paint Films Towards Chloride Ion”, JCT Research, Vol. 3, No.2, Abril 2006;
- 34 McConkey, S. E., Macphail, G. G., “Method of Applying an Impact Resistant Moisture Impermeable Resinous Coating”, 1988/ 4 752 497;
- 35 Shiomi, Y., Uenaka, A., Tsutsui, K., “Powder Coating Composition”, Japan;Pat. number US 5 523 349;
- 36 Lu, X., Xu, G., Hofstra, P., Bajcar, R. C., “Moisture - Absorption, Dielectric Relaxation, and Thermal Conductivity Studies of Polymer Composites”, Journal of Polymer Science, part. B, Polymer physics, vol. 36, Cap. 13, 2259-2265, 1998;

Anexo 1 - Procedimento do teste GSB - Resistência à humidade

São colocados 5 papéis de filtro (S & S N° 595) com 55 mm de diâmetro saturados com 1,5 ml + 0,1 ml de água destilada na placa metálica pintada. Os papéis de filtro são cobertos com um vidro de relógio que se mantém na placa com o auxílio de fita-cola para garantir que somente a zona em estudo seja exposta ao teste.

A placa é colocada numa estufa a 58 ± 2 °C durante 4 horas $\pm$ 5 minutos, seguindo-se um arrefecimento de 15 minutos à temperatura ambiente. São retirados o vidro de relógio e os papéis de filtro sendo mantida a amostra à temperatura ambiente (23 ± 2 °C) durante um período de 20 a 22 horas. Após este procedimento é efectuada a leitura do valor de ΔL^* [29].

Anexo 2 - Repetibilidade do teste GSB

Tabela 17: Valores de ΔL^* medidos e dos erros destes relativamente à média total para uma cor 9005, cujo ΔL^* limite é ± 4 .

Ensaio	Espessura da camada de tinta (μm)	ΔL^*	Erro absoluto	Erro relativo (%)	Realização
1	58,17	10,02	6,75	4,45	21-04-2010
2	61,48	8,62	0,51	1,37	
3	59,19	8,92	0,00	0,22	
4	58,68	7,47	11,82	14,91	
8,76 $\pm$ 1,05					
5	50,55	6,91	22,69	26,76	22-04-2010
6	56,39	6,22	40,92	46,08	
7	61,98	10,74	18,52	14,41	
8	59,19	4,32	118,69	126,28	
7,05 $\pm$ 2,70					
9	43,95	9,80	4,32	2,54	27-04-2010
10	49,28	9,64	2,89	1,49	
11	47,76	10,94	22,82	18,18	
12	48,77	9,42	1,39	0,50	
9,95 $\pm$ 0,68					
13	52,80	10,66	16,92	13,02	03-05-2010
14	42,20	9,57	2,35	1,12	
15	48,60	8,50	1,00	2,10	
16	65,11	8,62	0,51	1,37	
9,34 $\pm$ 1,00					
17	48,12	10,27	10,18	7,26	10-05-2010
18	55,20	9,96	6,04	3,88	
10,12 $\pm$ 0,22					
19	52,58	10,91	1,60	17,59	11-05-2010
20	52,33	10,87	1,53	16,81	
10,89 $\pm$ 0,03					
9,12 $\pm$ 1,75					

Anexo 3 - Resultados do teste GSB dos sistemas A e B par os regimes de cura de 15min/180°C e 10 min/200°C

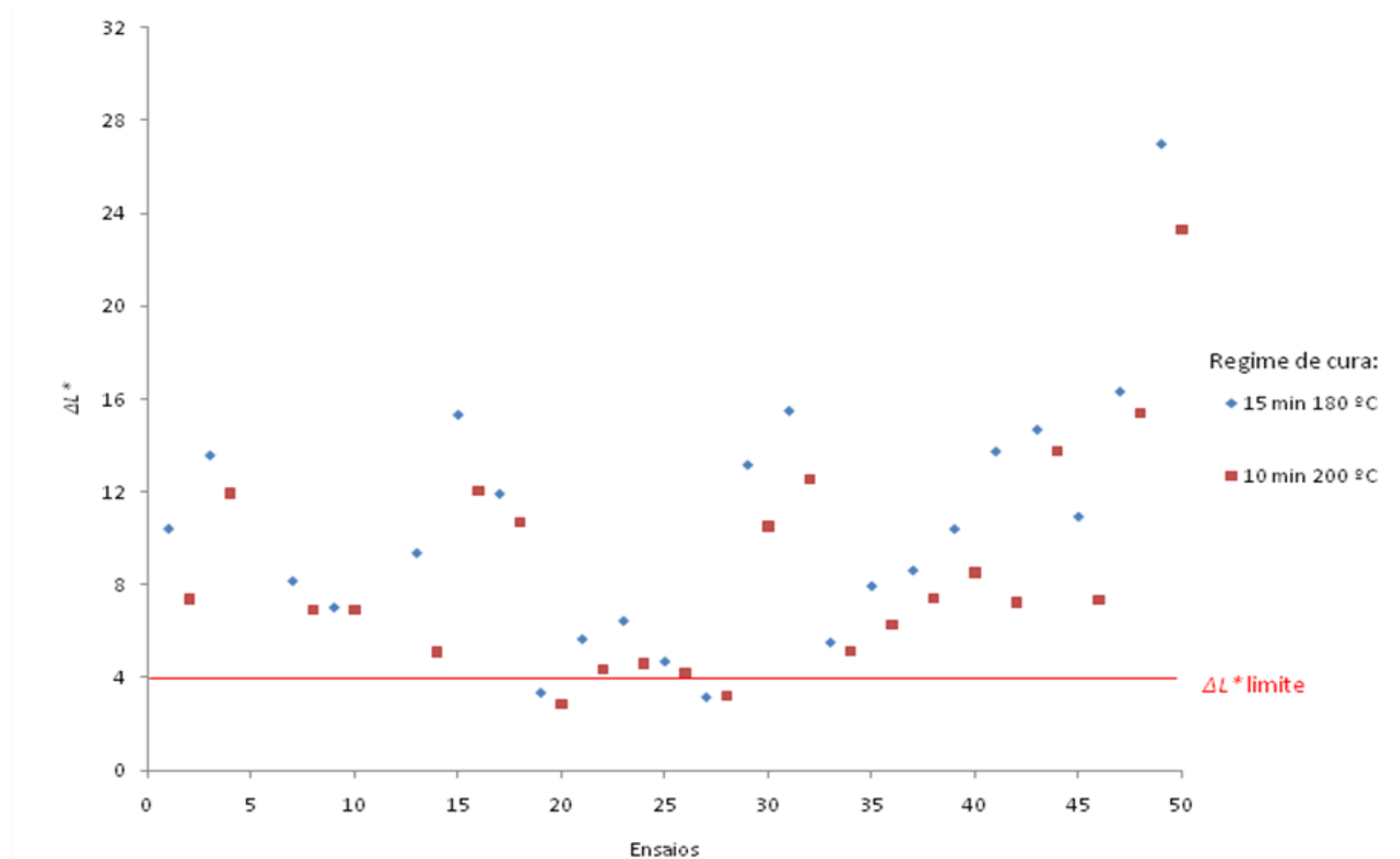
Figura 30: Gráfico de todos os ensaios (excepto alteração de resinas) e resultados de ΔL^* para uma cor verde - escuro (RAL 6005) cujo ΔL^* limite é ± 4 .

Tabela 18: Resultados de ΔL^* para os ensaios numa cor verde - escuro, RAL 6005; ΔL^* limite - ± 4 e das alterações efectuadas em cada ensaio.

Ensaio	Sistema de resinas	Alteração	Regime de cura (min/°C)	ΔL^*
V_1	A	Referência	15 / 180	10,42
V_2			10 / 200	7,39
V_3	B	Referência	10 / 200	11,94
V_4			10 / 220	7,14
V_5	A	Referência	10 / 220	3,34
V_6	B	Referência	10 / 220	7,14
V_7	A	1/3 Carga actual	15 / 180	8,17
V_8			10 / 200	6,91
V_9		Sem cargas	15 / 180	7,03
V_10			10 / 200	6,93
V_11	B	1/3 Carga actual	15 / 180	8,58
V_12			10 / 200	6,63
V_13	A	Carga X ₂	15 / 180	9,38
V_14			10 / 200	5,11
V_15		Carga X ₃	15 / 180	15,33
V_16			10 / 200	12,06
V_17		Carga X ₄	15 / 180	11,93
V_18			10 / 200	10,70
V_19		Carga Y ₁	15 / 180	6,45
V_20			10 / 200	4,61
V_21		Carga Z ₁	15 / 180	3,36
V_22			10 / 200	2,85
V_23		Carga Z ₂	15 / 180	5,66
V_24			10 / 200	4,32
V_25		Carga Z ₃	15 / 180	4,70
V_26			10 / 200	4,17
V_27	B	Carga Z ₃	15 / 180	3,16
V_28			10 / 200	3,20
V_29	A	Carga X ₁ “lavado”	15 / 180	13,17
V_30			10 / 200	10,52
V_31		Carga X ₁ + NaCl	15 / 180	15,50

Desenvolvimento e caracterização de tintas em pó com resistência à água

V_32			10 / 200	12,54
V_33	A	1/3 Carga Z ₃	15 / 180	5,53
V_34			10 / 200	5,12
V_35		50 % Carga Z ₃ + Carga X ₁	15 / 180	7,95
V_36			10 / 200	6,28
V_37	A	+ 15% Endurecedor amida	15 / 180	8,63
V_38			10 / 200	7,41
V_39	B	+50% Endurecedor epoxi	15 / 180	10,41
V_40			10 / 200	8,52
V_41		+50% Endurecedor amida	15 / 180	13,75
V_42			10 / 200	7,23
V_43		+20% Endurecedor epoxi + 20% Endurecedor amida	15 / 180	14,69
V_44			10 / 200	13,75
V_45	A	Premix carga X ₁ + endurecedor amida	15 / 180	10,94
V_46			10 / 200	7,36
V_47	A	0.1 % KOH	15 / 180	16,33
V_48			10 / 200	15,38
V_49		0.4 % KOH	15 / 180	27,00
V_50			10 / 200	23,30
V_51	A com nova resina_1	Substituição resina_1	10 / 180	10,35
V_52			10 / 200	7,30
V_53	A com nova resina_2	Substituição resina_2	10 / 180	11,11
V_54			10 / 200	7,66

Anexo 4 - Características das cargas utilizadas no projecto

Tabela 19: Características das cargas utilizadas na formulação da tinta em pó.

Carga	ΔL^* (15min 180°C)	D_{50} (µm) (Coulter LS230)	pH (ISO 787 / 9)	Condutividade (µS/cm) (ISO 787 / 14)
Carga Z ₁	3,36	3,08	9,71	249,0
Carga Z ₃	4,70	2,14	7,98	53,7
Carga Z ₂	5,66	6,39	8,56	117,2
Carga Y ₁	6,45	4,98	7,34	442,5
Carga X ₂	9,38	2,03	5,69	189,0
Carga X ₁	10,42	2,26	5,93	235,0
Carga X ₄	11,93	3,79	7,39	207,0
Carga X ₃	15,33	2,34	7,93	165,8

Anexo 5 - Morfologia e análise raio - X das cargas utilizadas no projecto

Morfologia das cargas

As amostras foram revestidas com ouro e paládio, pelo que vestígios destes componentes encontradas através da análise de raios - X se devem a este facto.

Saliências como as da Figura 32 d) bem como vestígios de carbono devem-se à utilização de fita de carbono na preparação das amostras.

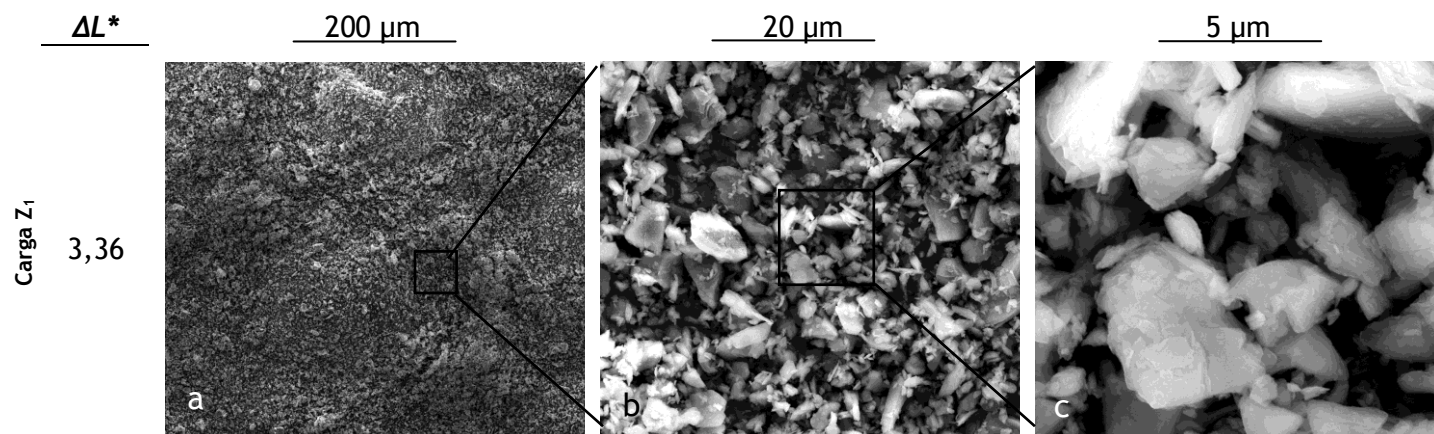


Figura 31: Imagens SEM, em modo SE, para a carga Z₁ com uma ampliação de: a) 500x, b) 5 000x, c) 20 000x.

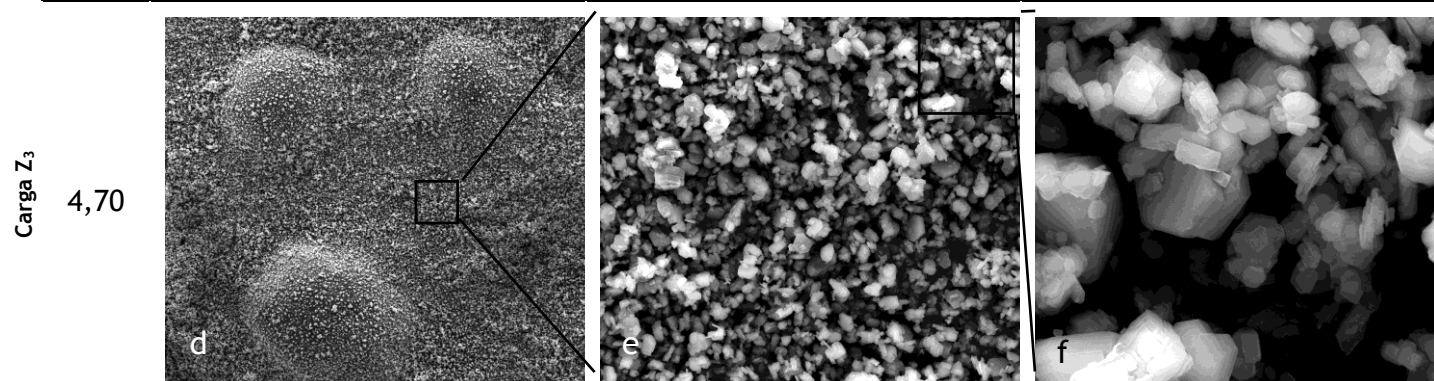


Figura 32: Imagens SEM em modo SE, para a carga Z₃ com uma ampliação de: d) 500x, e) 5 000x, f) 20 000x.

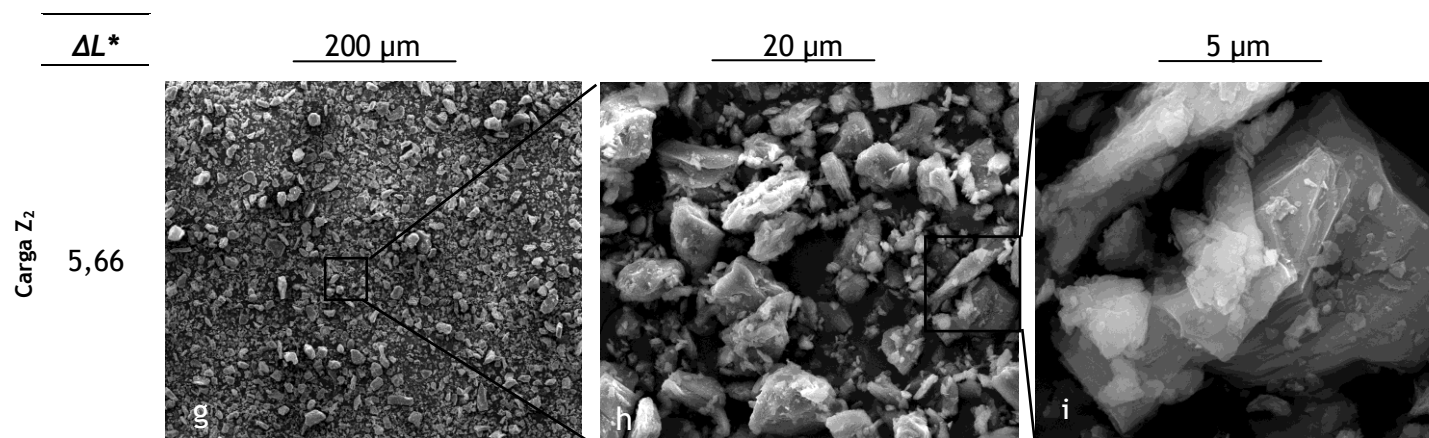


Figura 33: Imagens SEM em modo SE, para o a carga Z_2 com uma ampliação de: g) 500x, h) 5 000x, i) 20 000x.

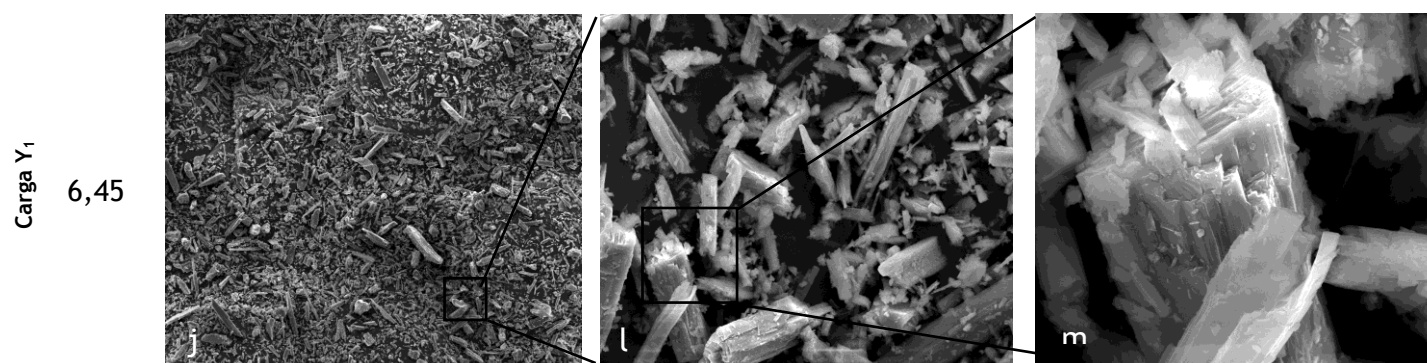


Figura 34: Imagens SEM em modo SE, para a carga Y_1 com uma ampliação de: j) 500x, l) 5 000x, m) 20 000x.

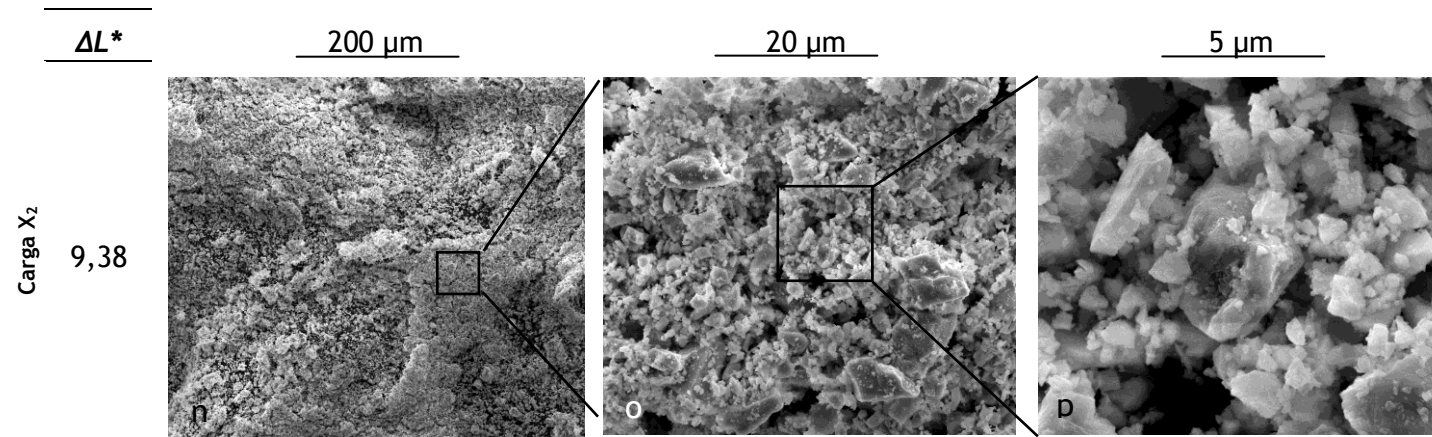


Figura 35: Imagens SEM em modo SE, para a carga X_2 com uma ampliação de: n) 500x, o) 5 000x, p) 20 000x.

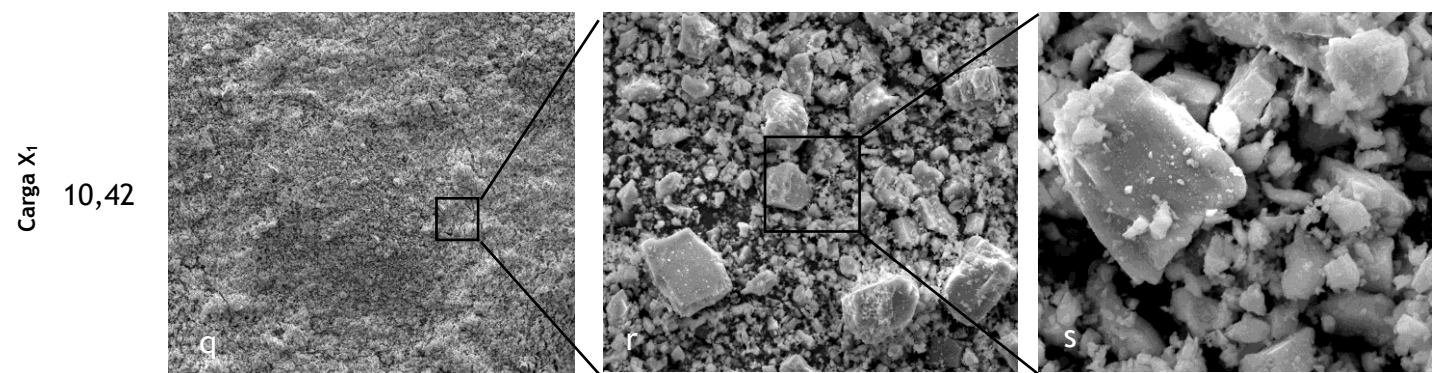


Figura 36: Imagens SEM em modo SE, para a carga X_1 com uma ampliação de: q) 500x, r) 5 000x, s) 20 000x.

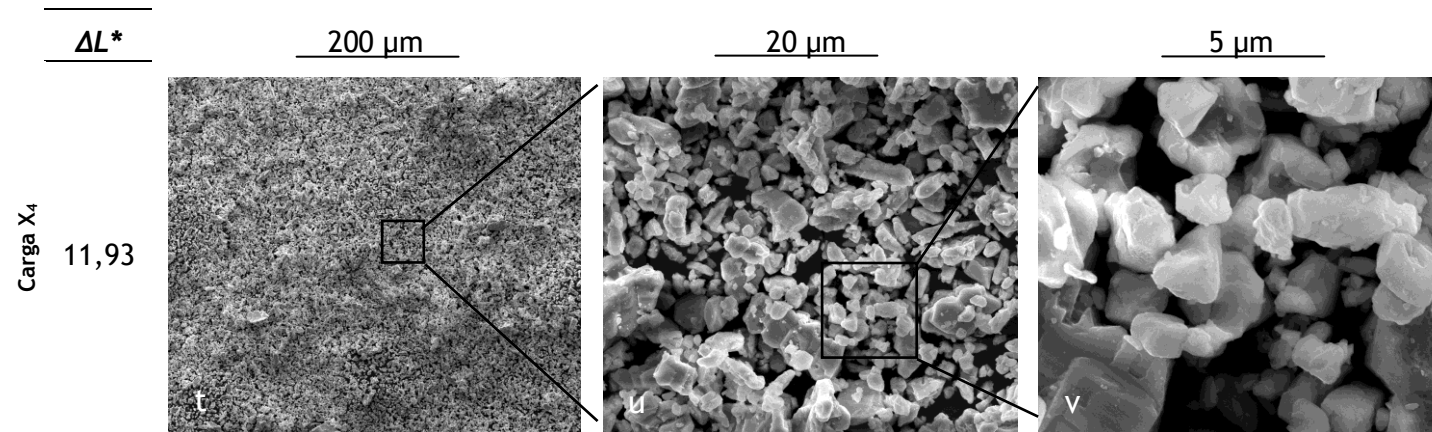


Figura 37: Imagens SEM em modo SE, para a carga X₄ com uma ampliação de: t) 500x, u) 5 000x, v) 20 000x.

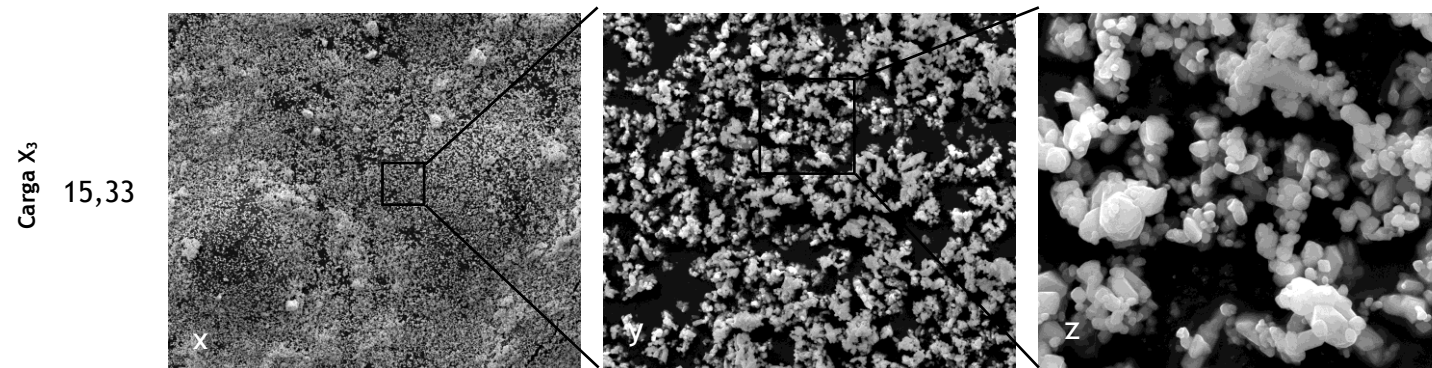


Figura 38: Imagens SEM em modo SE, para a carga X₃ com uma ampliação de: x) 500x, y) 5 000x, z) 20 000x.

Análise raios -X

Carga Z₁

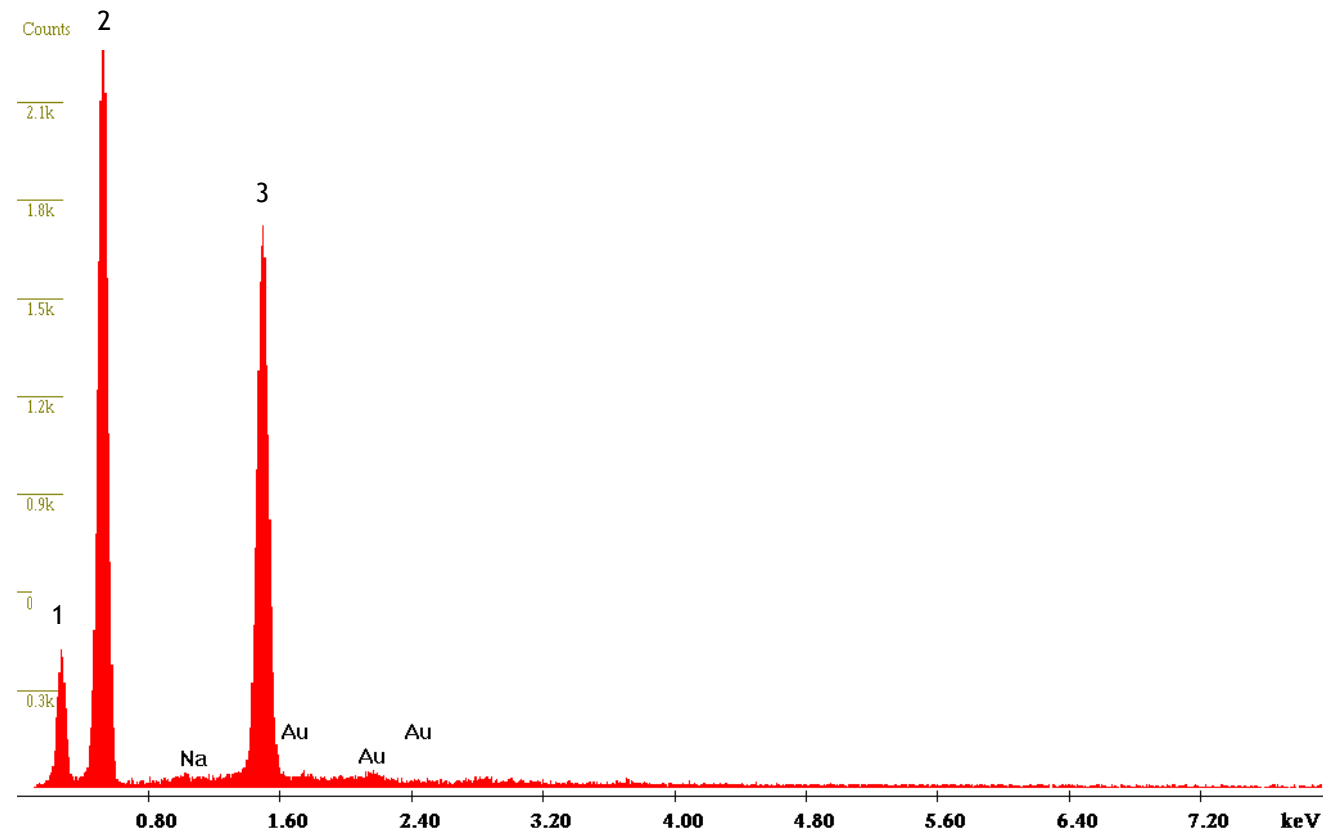


Figura 39: Espectro da análise raio - X da carga Z₁.

Carga Z₃

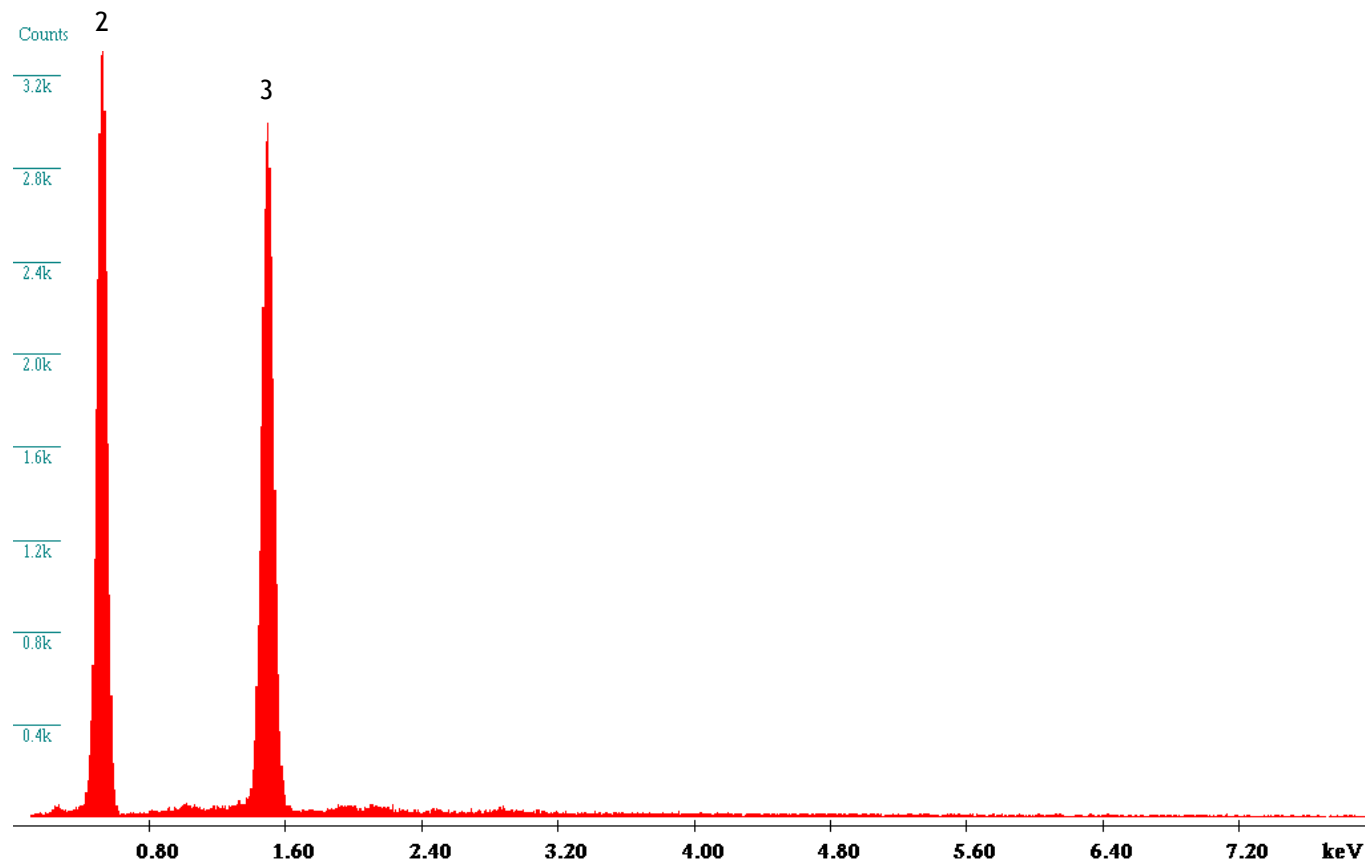


Figura 40: Espectro da análise raio - X da carga Z₃.

Carga Z₂

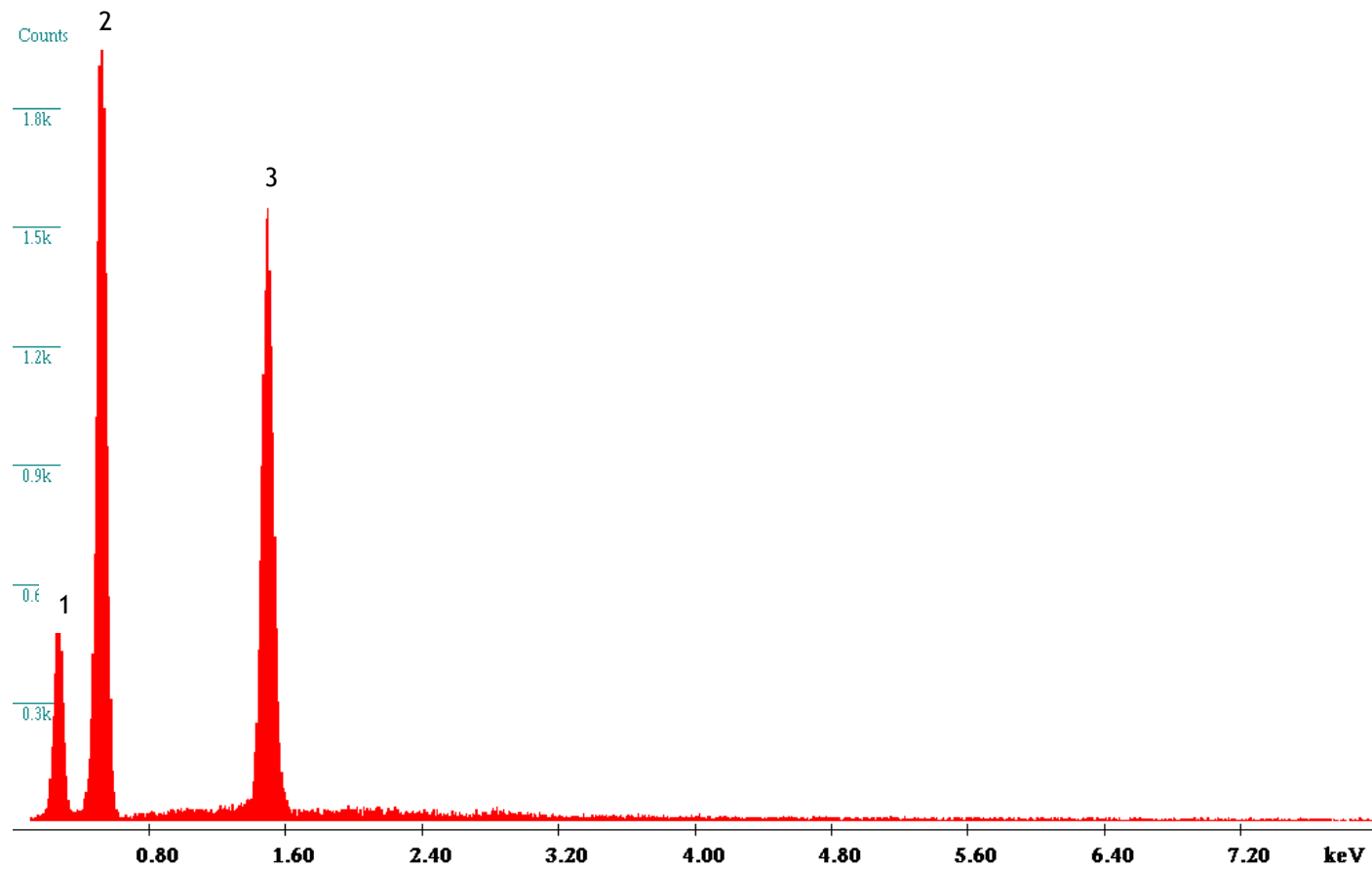


Figura 41: Espectro da análise raio - X da carga Z₂.

Carga Y₁

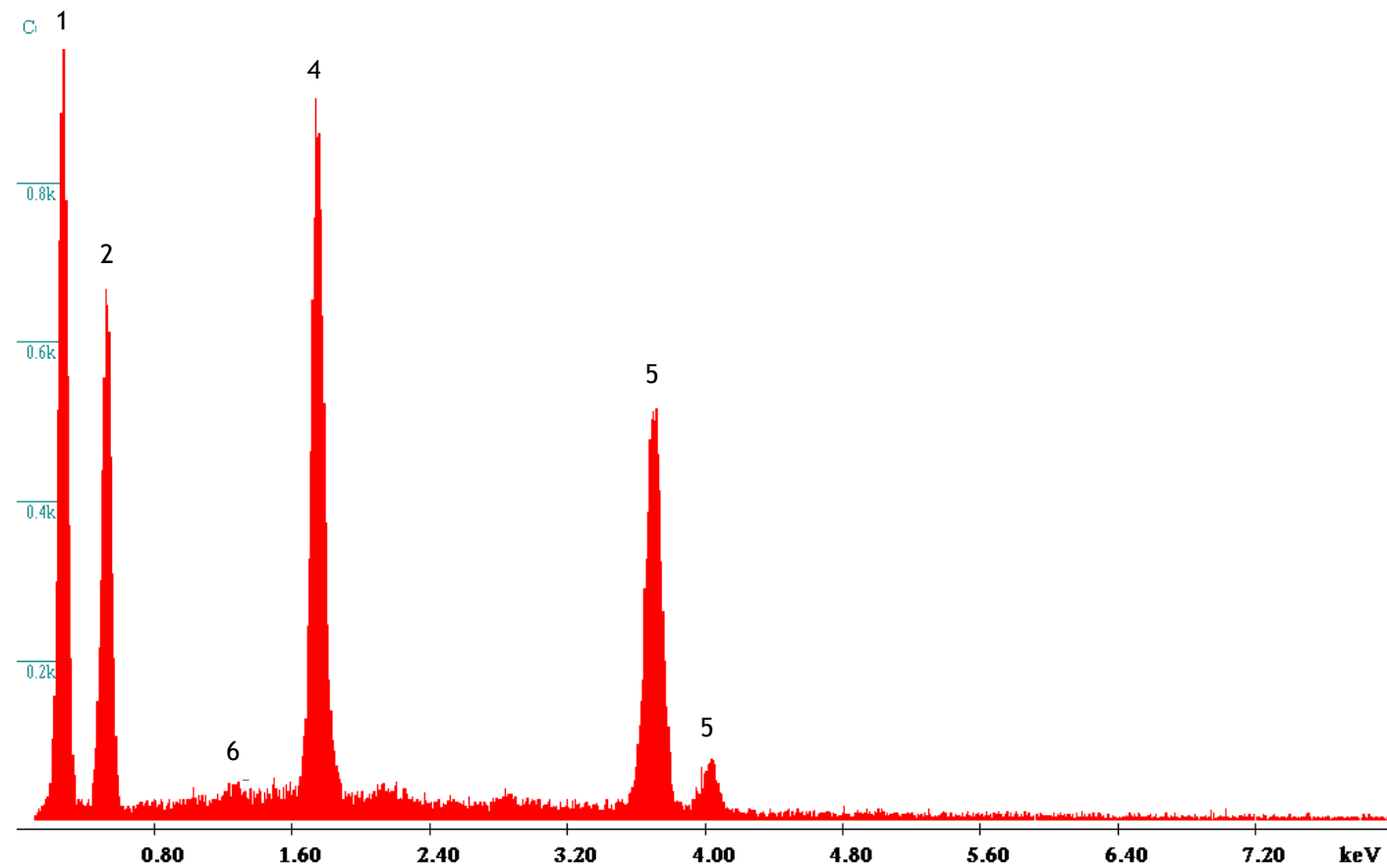


Figura 42: Espectro da análise raio - X da carga Y₁.

Carga X₂

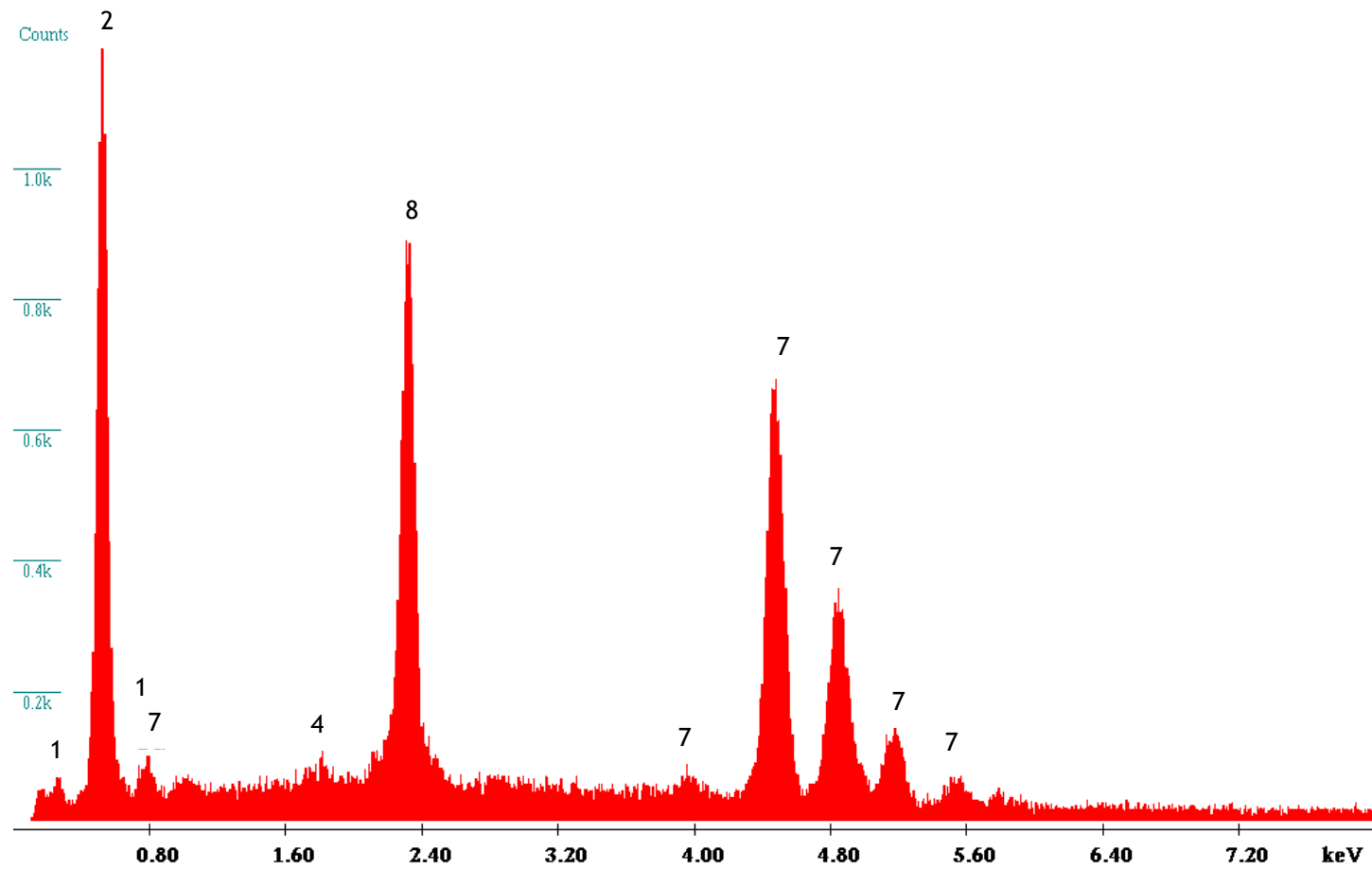


Figura 43: Espectro da análise raio - X da carga X₂.

Carga X₁

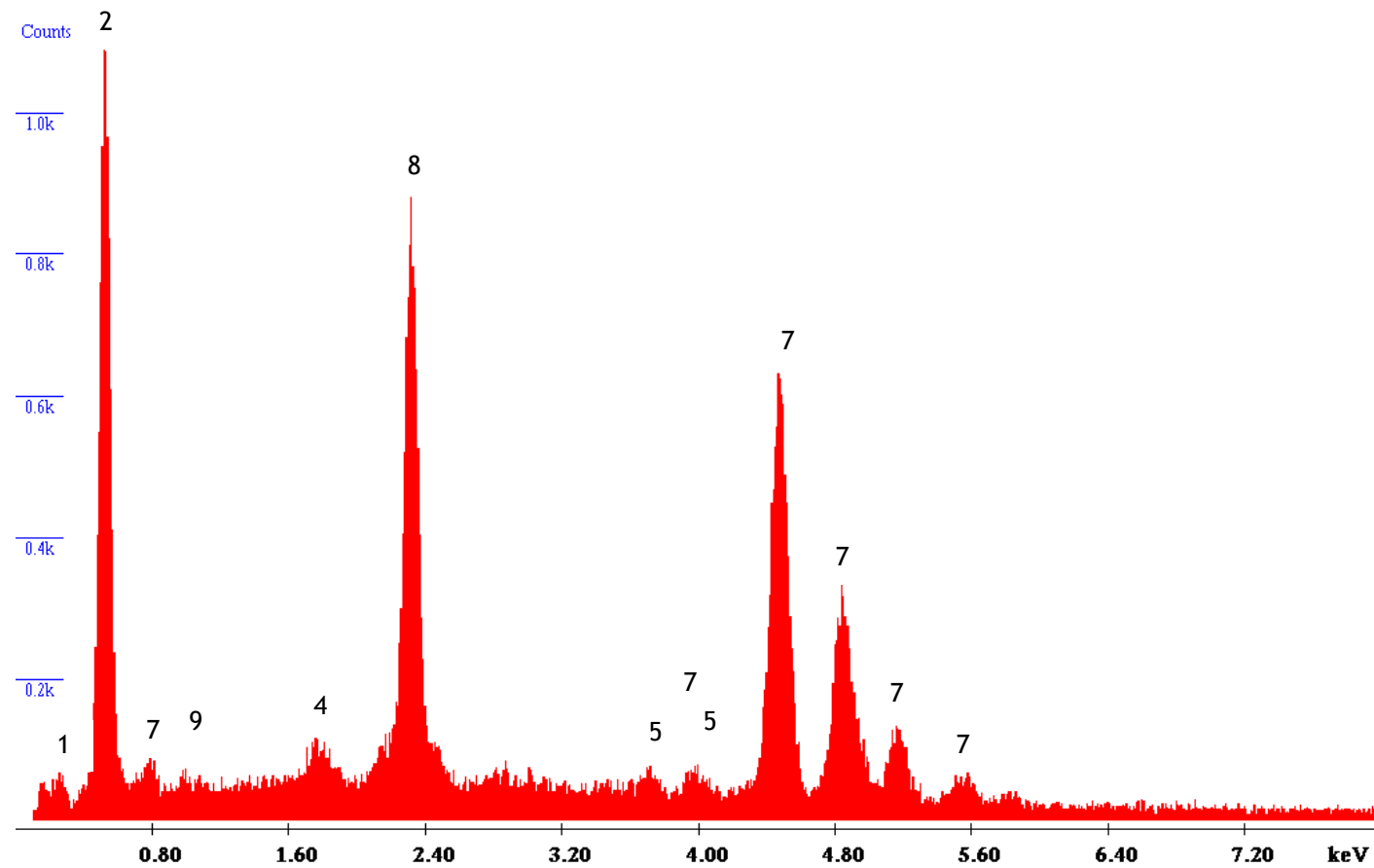


Figura 44: Espectro da análise raio - X da carga X₁.

Carga X₄

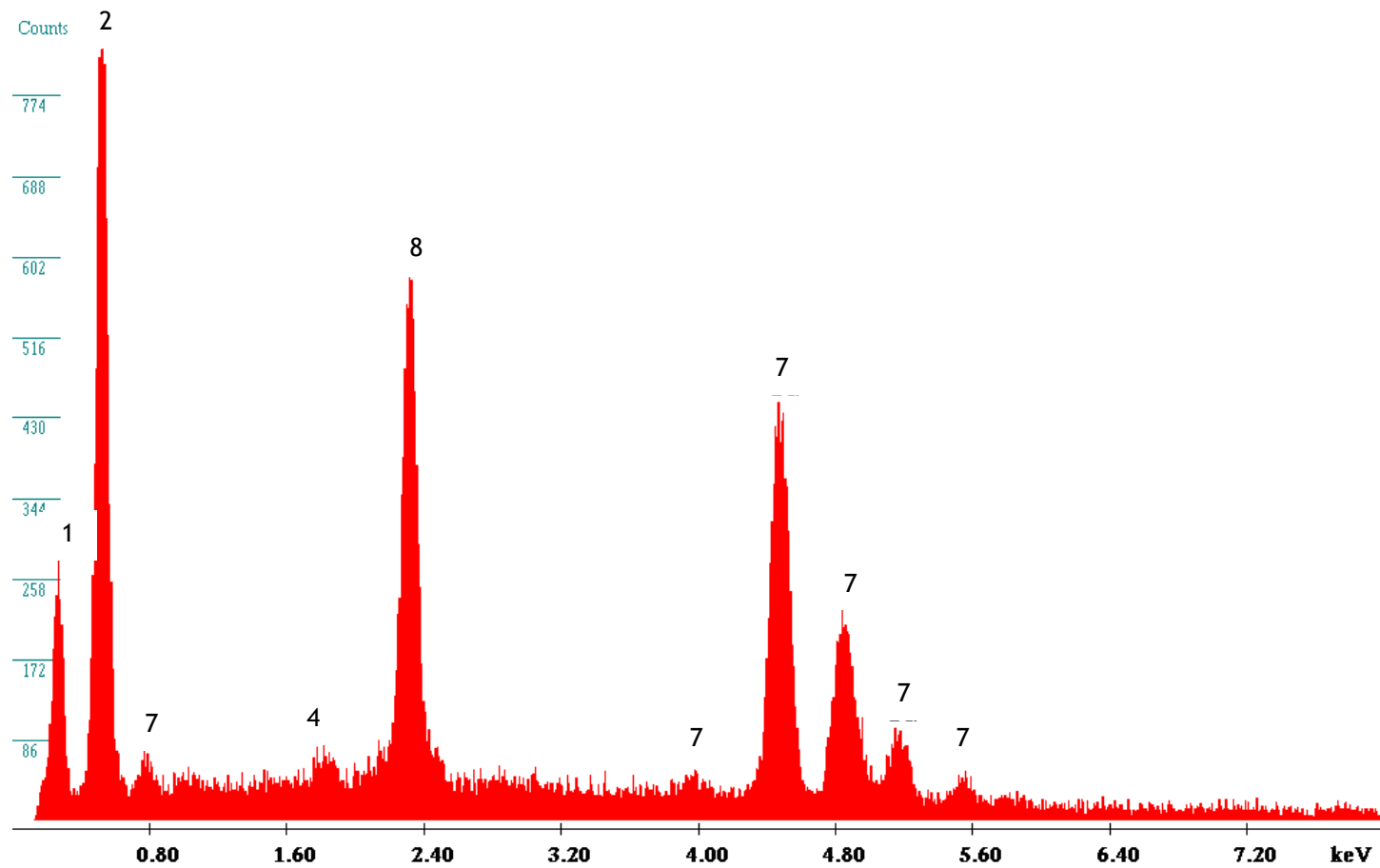


Figura 45: Espectro da análise raio - X da carga X₄.

Carga X₃

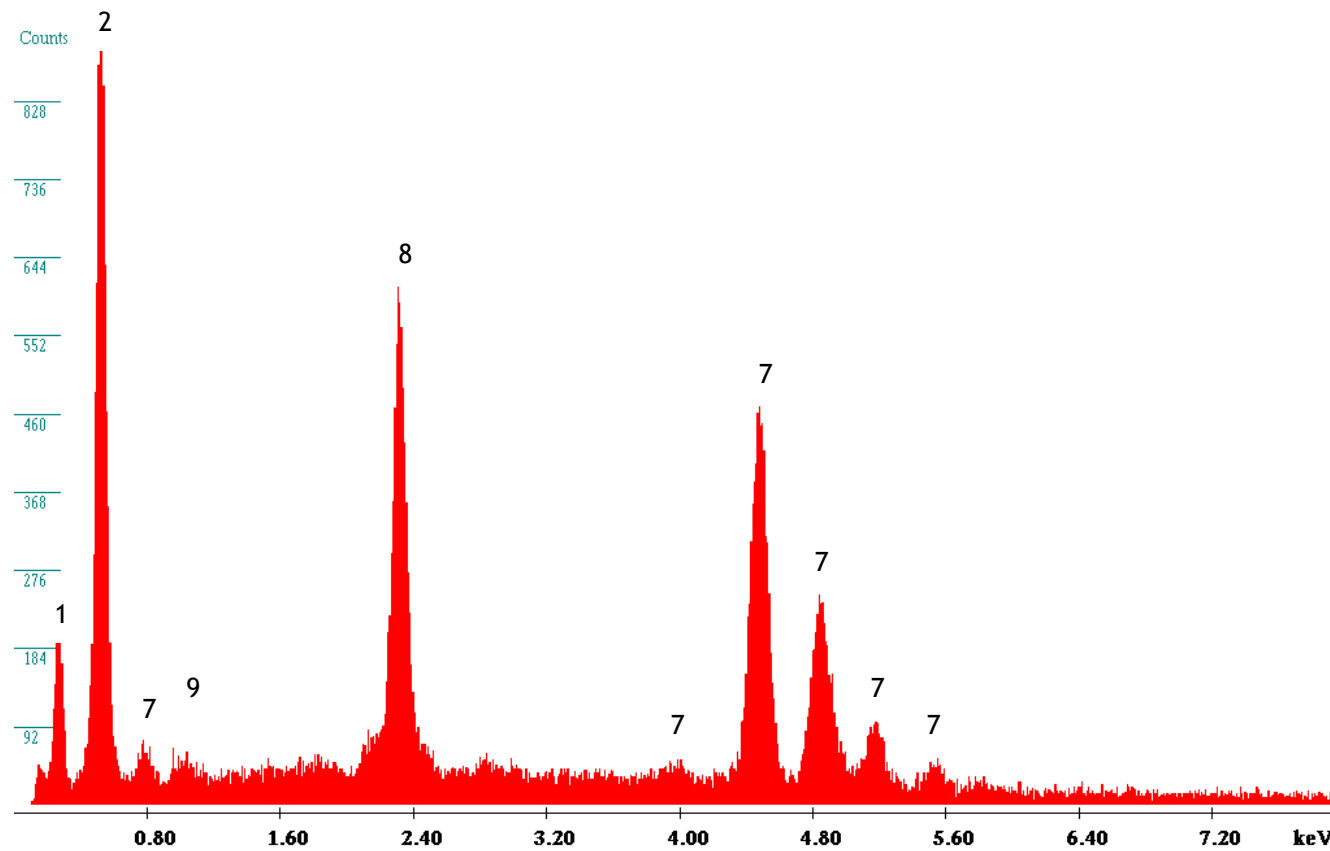


Figura 46: Espectro da análise raio - X da carga X₃.

Anexo 6 - Análise AFM

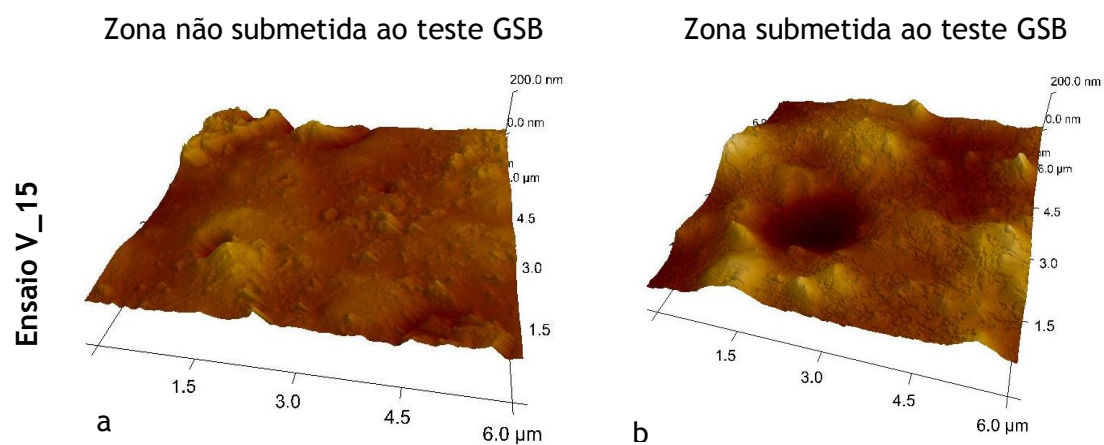


Figura 47: Imagem em 3D de uma zona da placa a) não submetida ao teste GSB, b) submetida ao teste GSB.

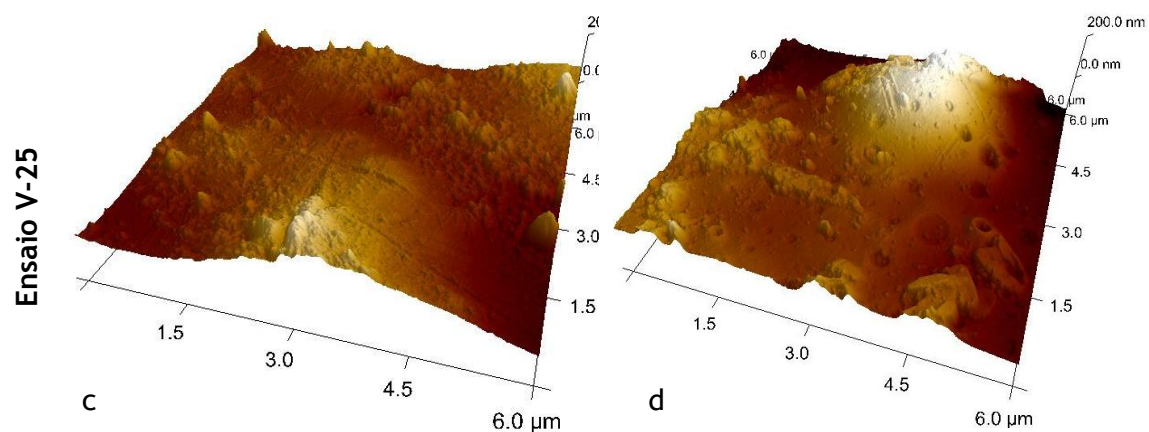


Figura 48: Imagem em 3D de uma zona da placa c) não submetida ao teste GSB, d) submetida ao teste GSB.

Anexo 7 - Temperatura da estufa

A temperatura da estufa foi controlada através do equipamento *DATAPAQ Tracker System*.

Estufa antiga, *Haraeus Instruments D - 63450*

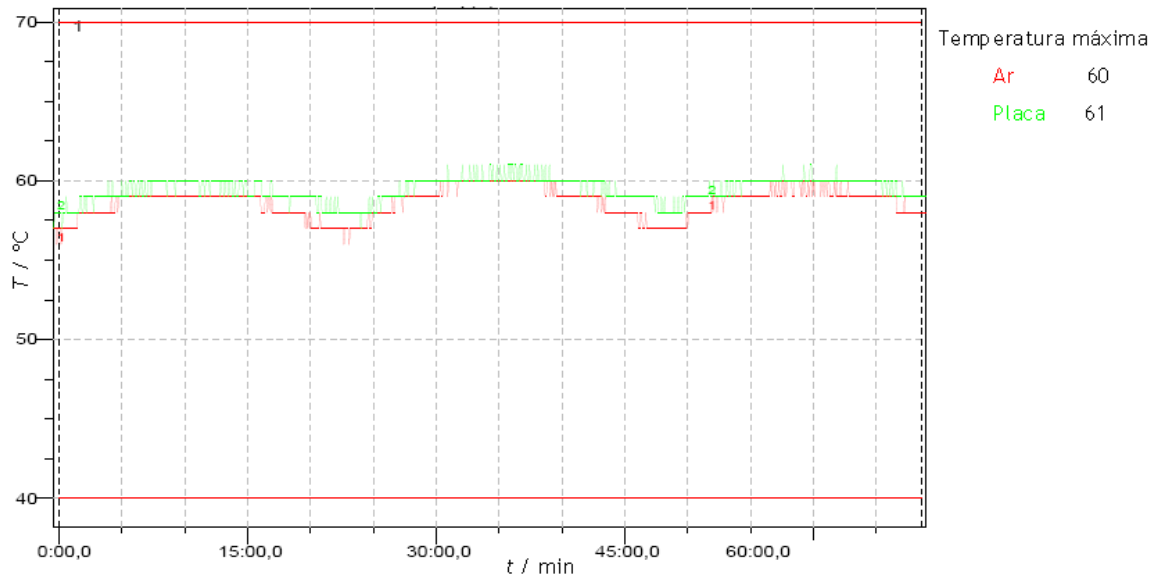


Figura 49: Variação da temperatura da estufa antiga no dia 8 de Abril de 2010.

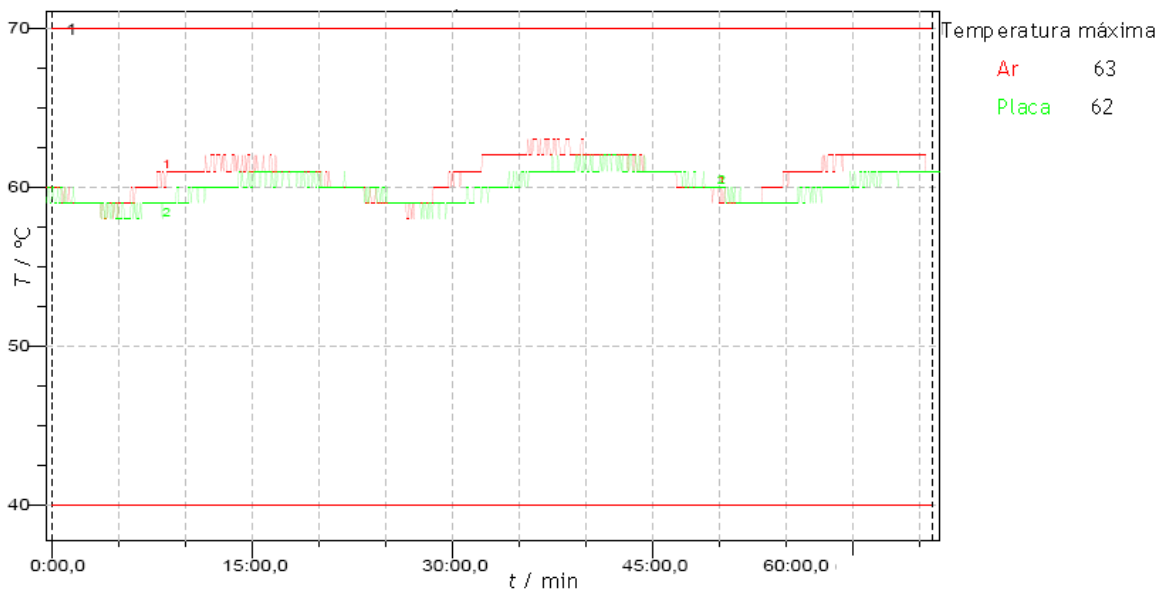


Figura 50: Variação de temperatura da estufa antiga no dia 21 de Abril de 2010.

Estufa nova: *Thermo Scientific Haraeus D - 63505*

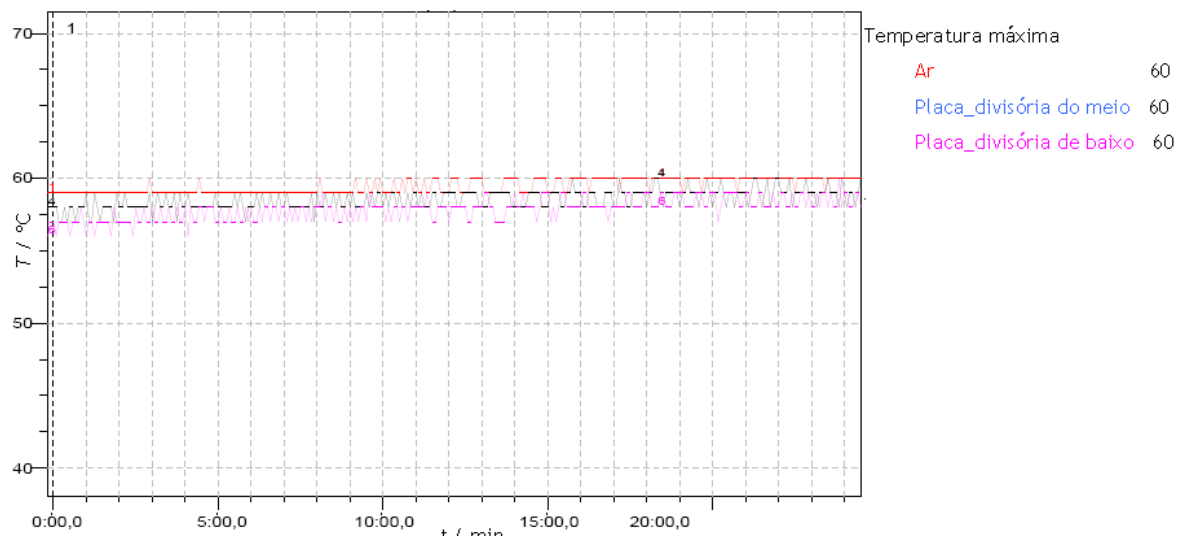


Figura 51: Variação da temperatura da estufa nova no dia 7 de Maio de 2010.

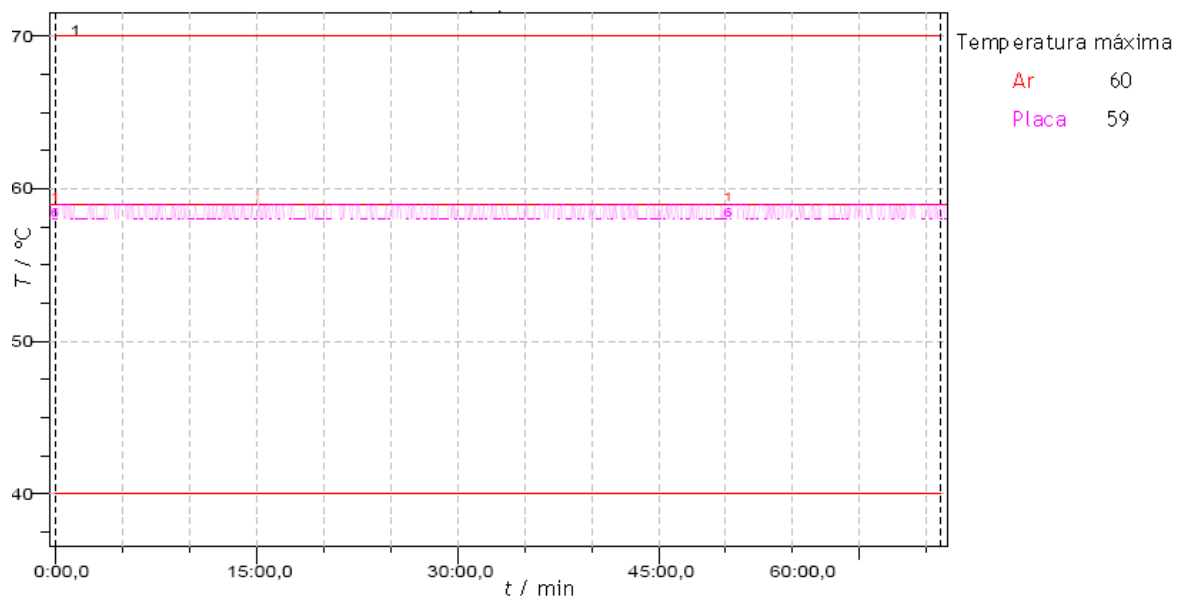


Figura 52: Variação de temperatura da estufa nova no dia 1 de Junho de 2010.

Anexo 8 - Maior e menor valor de ΔL^*

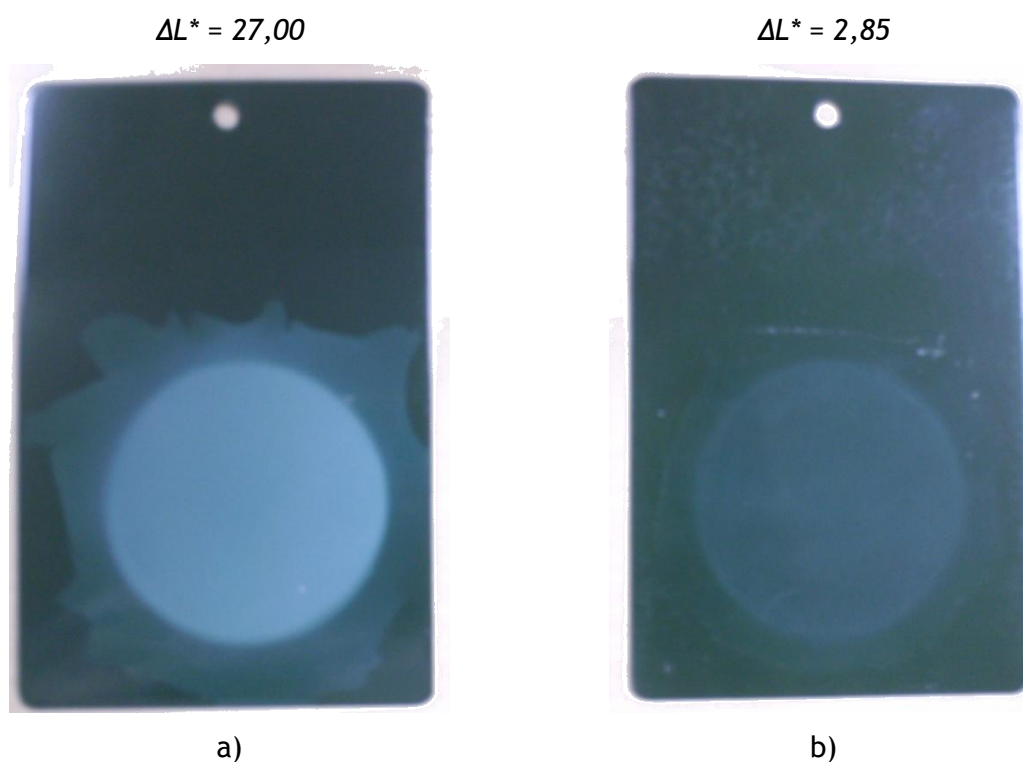


Figura 53: Placas submetidas ao teste GSB: **a)** Pior resultado de resistência à humidade - sistema A com carga X_1 e 0,4% de KOH, curado a 15 min/200°C, **b)** melhor resultado de resistência à humidade - sistema A com carga Z_1 , curado a 10 min/200°C, para a cor RAL 6005.