



**Universidade de Aveiro**  
**Ano 2016**

Departamento de Química

**SIMONE CORREIA  
RODRIGUES**

**REVESTIMENTOS SEM ISOCIANATOS  
ISOCYANATE FREE COATINGS**





**SIMONE CORREIA  
RODRIGUES**

**REVESTIMENTOS SEM ISOCIANATOS  
ISOCYANATE FREE COATINGS**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e sob a co-orientação da Doutora Catarina de Carvalho Carneiro, Adjunta da Direção Técnica de Produtos Industriais da empresa CIN S.A.



Dedico este trabalho à minha mãe.



## **o júri**

presidente

**Doutor Carlos Manuel Santos da Silva**

Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor João André da Costa Tedim**

Equiparado a investigador auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

**Doutora Catarina de Carvalho Carneiro**

Adjunta da Direção técnica de produtos industriais da CIN





## **Agradecimentos**

Ao centro de I&D do Grupo CIN, na pessoa do Eng.<sup>o</sup> João Manchado, pela oportunidade de desenvolver a minha dissertação de mestrado, por todo o apoio, condições e meios técnicos disponibilizados para a realização deste projeto.

O meu sincero agradecimento, à minha orientadora da CIN, a Dr.<sup>a</sup> Catarina Carneiro, pelos conhecimentos prestados e pela orientação e disponibilidade que demonstrou ao longo deste projeto.

À minha orientadora Professora Dr.<sup>a</sup> Ana Timmons pelo acompanhamento científico e pela disponibilidade que demonstrou.

Aos analistas e engenheiros do laboratório dos Produtos Industriais da CIN, pelo espírito de camaradagem e acolhimento na equipa de laboratório, pela boa disposição e ajuda demonstradas ao longo da minha permanência neste laboratório, assim como pela amizade e companhia nos intervalos de trabalho. Um especial agradecimento ao Sr. Luís Nunes e ao Sr. Fernando Silva, pela paciência, amizade, por todos os conhecimentos partilhados e por todo o apoio e disponibilidade prestados ao longo deste estágio.

Aos analistas e engenheiros do laboratório analítico da CIN, pela ajuda e troca de conhecimentos.

À Eng.<sup>a</sup> Fernanda Oliveira, pelo acolhimento e colaboração prestada.

À minha família e amigos, pelo apoio e paciência demonstrados.

Por fim, o meu agradecimento a todos aqueles que embora aqui não estejam mencionados, contribuíram de alguma forma para a realização deste projeto.



## Palavras-chave

revestimento, poliuretano, sistemas 2K, isocianato, desempenho, tecnologia.

## Resumo

Atualmente, as entidades reguladoras como a *Environmental Protection Agency* (EPA), *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) e a *California's Department of Toxic Substances Control* (DTSC), pretendem restringir cada vez mais o uso de isocianatos. Como tal, foram elaborados planos de ação nos Estados Unidos, uma vez que estes compostos se tornaram uma preocupação global relacionada com o perigo de exposição ocupacional, que pode resultar em problemas respiratórios e dermatológicos. Torna-se por isso essencial desenvolver soluções que garantam a remoção destes compostos na produção de revestimentos, melhorando assim a segurança e saúde dos consumidores e trabalhadores.

Tendo o assunto acima exposto em consideração, este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de novas formulações para revestimentos de dois componentes (2K) sem isocianatos, utilizando como termo de comparação revestimentos de poliuretano (PU) convencionais.

Os revestimentos em estudo tratam-se de produtos industriais e consistem em sistemas 2K de base solvente, que são aplicados por projeção sobre metal (ferro). A avaliação dos revestimentos consistiu em duas fases: numa primeira fase caracterizaram-se três tintas de acabamento (duas sem isocianatos e uma convencional) e, numa segunda fase, avaliaram-se os desempenhos dos esquemas de pintura (primário + tinta de acabamento). Nesta última fase, foram efetuados ensaios de resistência mecânica e química, tais como, ensaios de envelhecimento acelerado em caixa de humidade, nevoeiro salino e resistência à radiação UV (*Q-panel Laboratory Ultraviolet testing* (QUV)). Os parâmetros de monitorização utilizados foram: a corrosão e o empolamento generalizados, a delaminação e a corrosão no corte. No caso dos ensaios de QUVs foram avaliados os parâmetros de brilho, o índice de amarelecimento e o de brancura. De um modo geral, um dos revestimentos sem isocianatos, contendo a nova tecnologia 1 ( $NT_1$ ), demonstrou ser uma alternativa promissora face aos convencionais, ao contrário do revestimento contendo a nova tecnologia 2 ( $NT_2$ ). Tendo obtido resultados promissores para a  $NT_1$  procedeu-se ao desenvolvimento de uma nova formulação para obter uma base branca sem isocianatos. Este procedimento teve como objetivo verificar a compatibilidade deste produto com corantes e comparar o seu desempenho com uma base de PU convencional. Durante este processo, os revestimentos sem isocianatos demonstraram problemas associados à secagem e, por essa razão, recorreu-se à espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) no sentido de avaliar as possíveis causas. Os resultados obtidos apontam para uma cura insuficiente da resina sendo porém necessário proceder a uma caracterização mais exaustiva destes revestimentos, assim como uma avaliação da cinética de cura deste tipo de resinas, para se ter uma melhor compreensão do problema.



## Keywords

coating, polyurethane, 2K systems, isocyanate, performance, technology.

## Abstract

Nowadays, regulatory entities such as the Environmental Protection Agency (EPA), the Occupational Safety and Health Administration (OSHA) and the California's Department of Toxic Substances Control (DTSC), aim to restrict the use of isocyanates since these compounds became a global concern associated with the danger of occupational exposure, which can lead to respiratory and dermatologic problems. In order to enforce these restrictions, action plans have been elaborated in the United States. Therefore it has become urgent to develop solutions that guarantee the removal of these compounds from the production of coating materials to improve the health and safety of users and workers.

Taking into account the situation described above, this thesis aims at developing new two-component (2K) isocyanate-free coating formulations. For comparison, conventional polyurethane (PU) coatings have also been used.

The coatings considered in the present study consist of 2K industrial products which are solvent-based and are applied by spray on metal (iron). The evaluation of the coatings prepared was carried out in two phases. First three top coats (two isocyanate free paints and a conventional one), were characterized. Next, the performance of the coating systems (primer + top coat) was assessed. For the latter chemical and mechanical resistance tests were performed as well as accelerated weathering tests such as humid chamber, salt spray and UV resistance test (Q-panel Laboratory Ultraviolet testing (QUV)). The parameters monitored were: general corrosion and blistering, delamination and corrosion at scribe. In the case of QUV tests the gloss, yellowness and whiteness indexes were analyzed. In general, the isocyanate free coatings containing new technology 1,  $NT_1$ , proved to be a promising alternative to conventional PU coatings as opposed to the coating containing  $NT_2$ .

As the results obtained for  $NT_1$  were promising, it was selected to be used in the development of a new formulation to yield a white isocyanate free base coating. The main objective of this procedure was to verify the compatibility with colorants and to compare its performance with a PU conventional base coating. During this process, the coating without isocyanates presented drying related problems and for that reason Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) was used to evaluate the possible causes. The results obtained suggest that the resin did not fully cure yet, a more detailed characterization of these coatings is required and the kinetics of cure of this type of resins needs to be assessed as well in order to get a better understanding of the problem.



# Índice

---

<b>ÍNDICE.....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>XV</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XVI</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>XVI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1. CONTEXTO.....</b>	<b>1</b>
1.1 APRESENTAÇÃO DA EMPRESA CIN .....	1
1.2 MOTIVAÇÃO E ENQUADRAMENTO DO PROJETO .....	1
1.3 CONTRIBUTOS DO TRABALHO .....	2
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1 TINTAS E REVESTIMENTOS .....	5
2.1.1 <i>Constituintes principais</i> .....	6
2.1.2 <i>Esquemas de pintura</i> .....	7
2.1.3 <i>Parâmetros de avaliação do grau de degradação dos revestimentos</i> .....	9
2.1.4 <i>Flutuação de cor</i> .....	10
2.2 REVESTIMENTOS INDUSTRIAIS .....	11
2.2.1 <i>Base solvente vs. Base aquosa</i> .....	11
2.3 O POLIURETANO (PU) .....	12
2.3.1 <i>Matérias-primas</i> .....	13
2.4 SISTEMAS DE REVESTIMENTOS PU CONVENCIONAIS.....	17
2.4.1 <i>Sistema de dois componentes (2K)</i> .....	17
2.5 REVESTIMENTOS SEM ISOCIANATOS 2K .....	18
2.5.1 <i>Tecnologias sem isocianatos</i> .....	18
<b>3. DESCRIÇÃO TÉCNICA .....</b>	<b>25</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>33</b>
4.1 PARTE A: AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	33
4.1.1 <i>Caracterização das tintas de acabamento</i> .....	33
4.1.2 <i>Desempenho dos revestimentos</i> .....	37
4.2 PARTE B: NOVAS FORMULAÇÕES PARA BASES BRANCAS .....	50
4.2.1 <i>Formulação da base B1</i> .....	50
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>59</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>

<b>7. APÊNDICES .....</b>	<b>67</b>
APÊNDICE A: INFORMAÇÃO ADICIONAL .....	67
APÊNDICE B: ESPESURAS DOS PROJETES E RESPETIVOS ENSAIOS .....	70
APÊNDICE C: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO ACELERADO .....	72
<i>C.1 Caixa de humidade</i> .....	72
<i>C.2 Nevoeiro Salino</i> .....	73
<i>C.3 QUVA</i> .....	74
<i>C.4 QUVB</i> .....	75
APÊNDICE D: GLOSSÁRIO .....	76



## Lista de Figuras

---

Figura 1 - Representação esquemática das etapas principais para o estudo de tintas e revestimentos. (Adaptado de Nogueira, 2005) .....	6
Figura 2 - Exemplo de um esquema de pintura. ....	7
Figura 3 - Formação de uretano. ....	12
Figura 4 - Catalisadores para poliuretanos. (Adaptado de Mannari & Patel, 2015) .....	15
Figura 5 - Representação esquemática de um sistema de dois componentes. (Adaptada de Mannari & Patel, 2015).....	18
Figura 6 - Reação de carbonatos cíclicos com aminas. (Adaptado de Guan, 2011) .....	19
Figura 7 - Reação de adição de Michael. (Adaptado de Brinkhuis, 2015) .....	22
Figura 8 - Formação de PU através da reação de poliocarbamato com polialdeído. (Adaptado de Anderson, 2015).....	23
Figura 9 - Esquema convencional (E0 e E0') à esquerda e esquema E1 à direita. ....	27
Figura 10 - Esquema E2 (à esquerda) e esquema E3 (à direita). ....	27
Figura 11 - Observação do aspeto e opacidade da película respetivo aos ajustes feitos à formulação de NT2. ....	34
Figura 12 - Ensaio de aderência quadrícula feitos a E1. ....	40
Figura 13 - Ensaio de aderência de NT1.....	40
Figura 14 - Observação dos provetes E0 e E1 após 170 horas de exposição em caixa de humidade. ....	42
Figura 15 - Observação final de E0 e E1 após 480 h em caixa de humidade. ....	43
Figura 16 - Observação final de E0', E2 e E3, após 480 h em caixa de humidade. ....	44
Figura 17 - Observação final de E0 e E1 ao fim de 720 h em Nevoeiro salino. ....	46
Figura 18 - Observação final de E0', E2 e E3 ao fim de 720 h em Nevoeiro salino. ....	47
Figura 19 - Representação gráfica das medições de brilho das películas de E0 e E1, ao longo dos ensaios QUVB e QUVA.....	48
Figura 20 - Representação gráfica das medições de brilho das películas de E0', E2 e E3, ao longo dos ensaios QUVB e QUVA. ....	49
Figura 21 - Ensaio experimental para verificar a existência de flutuação de cor, referentes à formulação - ensaio 3. ....	52
Figura 22 - Testes de estabilidade feitos à base afinada para uma cor (formulação - ensaio 4). ....	52
Figura 23 - Situação a): Espectro dos provetes 2 e 5. ....	54
Figura 24 - Situação b): Espectro dos provetes 3 e 4. ....	55

## Lista de tabelas

---

Tabela 1 - Constituintes principais das tintas e funções respectivas. ....	7
Tabela 2 - Os tipos de isocianato frequentemente usados em revestimentos e as suas particularidades. (Adaptado de CIN, 2013 e de Mannari & Patel, 2015) .....	14
Tabela 3 – Tipos de polióis normalmente utilizados em revestimentos de PU e o primário respetivo. (CIN, 2013) (Walter, s.d.) .....	15
Tabela 4 – Especificações/procedimento dos ensaios efetuados.....	28
Tabela 5 – Composição geral da formulação dos produtos <i>NT1</i> , <i>B1</i> e <i>B1<sub>cor</sub></i> . ....	30
Tabela 6 - Caracterização do componente 1 de cada tinta.....	34
Tabela 7 – Caracterização das misturas correspondentes a <i>T0</i> , <i>NT1</i> e <i>NT2</i> .....	34
Tabela 8 – Características das tintas de acabamento.....	35
Tabela 9 – Resultados obtidos para o desempenho dos esquemas de pintura. ....	37
Tabela 10 - Desempenho das tintas de acabamento.....	39
Tabela 11 - Valores obtidos dos ensaios de aderência quadrícula ao revestimento <i>NT1</i> para diferentes tempos de repintura. ....	40
Tabela 12 – Observações dos provetes <i>E0</i> e <i>E1</i> após finalizado o ensaio de caixa de humidade (480h).....	42
Tabela 13 - Observações dos provetes <i>E0'</i> , <i>E2</i> e <i>E3</i> após finalizado o ensaio de caixa de humidade (480h).....	43
Tabela 14 – Resultados da avaliação dos provetes <i>E0</i> e <i>E1</i> ao fim de 720 h de exposição em nevoeiro salino. ....	45
Tabela 15 - Resultados da avaliação dos provetes <i>E0'</i> , <i>E2</i> e <i>E3</i> ao fim de 720 h de exposição em nevoeiro salino. ....	46
Tabela 16 - Ensaio efetuado para determinar a formulação que apresenta melhor compatibilidade com a cor escolhida.....	51
Tabela 18 – Situações a analisar em FT-IR. ....	54

## Nomenclatura

---

<i>B0</i>	Base branca convencional
<i>B0<sub>cor</sub></i>	Tinta de acabamento composta por <i>B0</i> + cor
<i>B1</i>	Base branca <i>NCO free</i>
<i>B1<sub>cor</sub></i>	Tinta de acabamento composta por <i>B1</i> + cor
<i>CI – X</i>	Componente 1 do produto X
<i>CII – X</i>	Componente 2 do produto X
<i>E<sub>i</sub></i>	Esquema de pintura nº <i>i</i> , <i>i</i> =0,1,2, 3 <i>E0 – PE + T0</i> <i>E1 – PE + NT<sub>1</sub></i> <i>E2 – PE + NT<sub>2</sub></i> <i>E3 – PP + NT<sub>2</sub></i> <i>E4 – PE + B1<sub>cor</sub></i> <i>E5 – PE + B0<sub>cor</sub></i>
<i>E<sub>i</sub>'</i>	Esquema de pintura nº <i>i</i> réplica
<i>NT<sub>1</sub></i>	Nova tecnologia 1

<i>NT<sub>2</sub></i>	Nova tecnologia 2
<i>PE</i>	Primário epóxi
<i>Pi</i>	Provetes i, i=1,2
<i>PP</i>	Primário PU
<i>T0</i>	Tecnologia convencional

## Lista de abreviaturas

ACGIH	<i>American Conference of Governmental Industrial Hygienists</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AFM	Microscopia de Força Atómica
CE	Comissão Europeia
CIELAB	<i>International Commission on Illumination LAB</i>
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DBTDL	Dibutil dilaureato de estanho
DTSC	Departamento de Controlo de Substâncias Tóxicas ( <i>California's Department of Toxic Substances Control</i> )
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HDI	Hexametileno di-isocianato
HNIPU	Poliuretano híbrido isento de isocianatos ( <i>Hybrid Non-Isocyanate Polyurethane</i> )
IPCS	Programa Internacional de Segurança Química ( <i>International Programme on Chemical Safety</i> )
ISO	Organização Internacional para a normalização ( <i>International Organization for Standardization</i> )
MDI	Difenilmetano di-isocianato
MEK	Metiletilacetona
NIPU	Poliuretano Isento de Isocianatos ( <i>Non-Isocyanate Polyurethane</i> )
NP	Norma Portuguesa
OA	Asma Ocupacional ( <i>Occupational Asthma</i> )
OEM	Fabricante Original do Equipamento Materiais Originais ( <i>Original Equipment Manufacturer</i> )
OSHA	Administração da Saúde e Segurança Ocupacional ( <i>Occupational Safety and Health Administration</i> )
PU	Poliuretano
QUV	<i>Q-panel laboratory Ultraviolet testing</i>
SEM/EDX	Microscopia Eletrónica de Varrimento/Espectroscopia raio-X por dispersão de energia
TDI	Tolueno di-isocianato
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos ( <i>US Environmental Protection Agency</i> )
UV	Ultravioleta



# 1. Contexto

---

## 1.1 Apresentação da empresa CIN

O atual projeto foi desenvolvido em âmbito empresarial na CIN, localizada na Maia, mais concretamente no Laboratório de Indústria do Centro de I&D.

A CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A, empresa mãe do grupo CIN, foi fundada em 1917. Iniciou a atividade com a produção e comercialização de tintas, vernizes, óleos e sabões, tendo posteriormente, concentrado a sua atividade em tintas e vernizes no ano 1926. (CIN, 2015) Esta empresa possui um centro de Investigação & Desenvolvimento, que assume um papel muito importante, pois garante à CIN o desenvolvimento de formulações, protótipos e novas soluções de forma a colmatar as lacunas existentes no mercado e as suas crescentes necessidades.

Atualmente, o grupo CIN emprega mais de 1000 colaboradores e opera em várias regiões do mundo. Esta empresa detém uma importante cota do mercado nacional e possui unidades fabris em Portugal (Maia), Espanha (Barcelona), França (Lyon), Angola (Benguela) e Moçambique (Maputo), como também lojas próprias, franchisados, concessionados e revendedores autorizados para a distribuição dos produtos, essencialmente em Portugal e Espanha. (CIN, 2015)

A CIN é líder no mercado nacional desde 1992 e no mercado ibérico desde 1995, ocupando o 53º lugar no ranking mundial de produtores de tintas e vernizes, segundo a prestigiada *Coatings World Magazine* de 2014. (CIN, 2015)

A empresa tem como visão e objetivo o reforço e consolidação do seu posicionamento de liderança e de crescer continuamente na cota de mercado e rentabilidade. (CIN, 2015)

## 1.2 Motivação e enquadramento do projeto

Uma das principais razões para o desenvolvimento deste projeto é a necessidade de encontrar alternativas ao uso de isocianatos, dado que são os principais compostos causadores de asma ocupacional (Roberge et al., 2013).

A reatividade específica de compostos que contêm grupos isocianato com grupos funcionais que contêm átomos de hidrogénio ativos torna-os potencialmente perigosos para os organismos vivos presentes na água ou em tecidos biológicos. (Sonnenschein, 2015)



Os consumidores industriais de isocianatos adaptaram-se aos desafios associados ao manuseamento dos mesmos, protegendo os trabalhadores da inalação e do contacto cutâneo. Isto é normalmente conseguido através do manuseamento em instalações apropriadas e da utilização de equipamento de proteção individual, bem como, ações de sensibilização relacionadas com a higiene e segurança no trabalho incutidas aos trabalhadores. No entanto, o facto de existirem produtos com grupos isocianato (*NCO*) por reagir faz, com que os consumidores e trabalhadores inexperientes fiquem expostos a isocianatos potencialmente perigosos. (Sonnenschein, 2015)

A exposição ocupacional pode resultar em problemas respiratórios e dermatológicos: irritação da pele e sintomas de asma, como já foi referido. Porém, em casos de exposição crónica, pode ainda causar danos permanentes nos pulmões e “se for extrema” pode ser fatal. (Sonnenschein, 2015)

Para além disso, algumas entidades reguladoras pretendem restringir cada vez mais o uso de isocianatos e nesse sentido foram elaborados planos de ação nos Estados Unidos.

Devido a estes argumentos, tem havido uma crescente ênfase, tanto a nível industrial como académico, para tentar obter sistemas com propriedades semelhantes às dos poliuretanos mas que não empreguem isocianatos. Por conseguinte, surgiram as tecnologias de revestimentos sem isocianatos, alternativas que colmatam os fatores negativos dos revestimentos PU convencionais.

Recentemente, em 2015, algumas destas tecnologias emergentes foram reconhecidas através de prémios atribuídos pela *Environmental Protection Agency* e pela *European Coatings*, o que de certa forma comprova a credibilidade destas alternativas.

Com base na revisão bibliográfica, os revestimentos sem isocianatos, para além de serem produtos mais verdes quando comparados com os convencionais, apresentam também melhores desempenhos, sendo portanto, produtos com potencial para, num futuro próximo, serem os eleitos pelos clientes.

Por fim, outro grande motivo pelo qual este projeto está a ser desenvolvido é o facto de estes produtos serem inovadores no mercado dos revestimentos e, de modo a estar preparado para responder a necessidades do mercado, é necessário efetuar investigação neste tema.

### 1.3 Contributos do trabalho

O desenvolvimento de revestimentos sem isocianatos, com propriedades semelhantes aos poliuretanos convencionais, representa uma mais-valia, na medida em que se trata de uma solução industrial inovadora, menos problemática para o ambiente e saúde ocupacional.



Este trabalho consistirá na comparação de tecnologias recentemente disponibilizadas no mercado com um produto PU convencional.







## 2. Revisão bibliográfica

---

### 2.1 Tintas e revestimentos

Segundo a norma Portuguesa ISO 4618:2014, uma tinta é definida como “Produto de pintura pigmentado que, quando aplicado num substrato, forma uma película opaca dotada de propriedades protetoras, decorativas ou propriedades técnicas específicas”.

Um revestimento por pintura é a camada formada por uma ou várias aplicações de um ou mais produtos de pintura num substrato.

Fundamentalmente, os revestimentos são usados como uma barreira entre a superfície de materiais e o ambiente. Todos os suportes utilizados (como metais, madeira, entre outros) quando expostos ao ambiente estão em contacto com o calor, humidade, luz solar, vento, chuva, estando portanto, sujeitos à corrosão ou outras formas físicas que levam à sua degradação. Por esta razão é essencial o uso de revestimentos. (Mannari & Patel, 2015)

No geral, as tintas apresentam-se na forma de mistura líquida, sendo posteriormente aplicadas na superfície dos materiais (usando um pincel, rolo ou equipamento de projeção). Estas misturas em base aquosa ou solvente podem ser fornecidas sob a forma líquida de baixa viscosidade ou alta viscosidade. (Mannari & Patel, 2015)

Essencialmente, os produtos de pintura são aplicados na superfície como uma camada fina líquida e uniforme, que, será convertida num revestimento aderente e seco através de um processo de cura químico e/ou físico. A natureza das películas formadas depende da composição da tinta e pode variar, por exemplo, do transparente ao opaco, do brilhante ao mate e do rígido ao flexível. (Mannari & Patel, 2015)

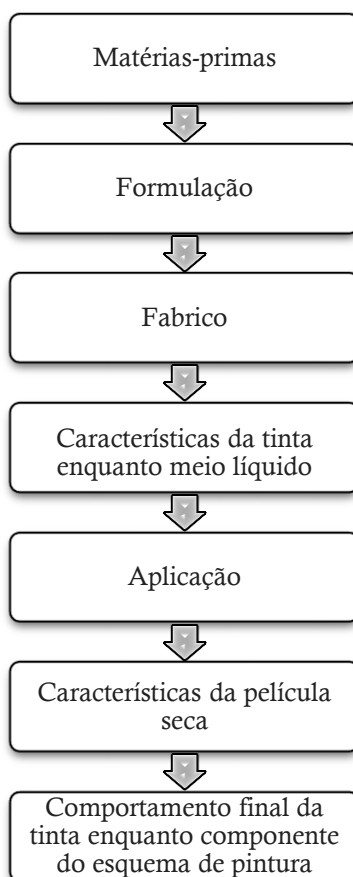
Para além da função decorativa e protetora dos revestimentos, muitos são formulados de modo a conferir atributos específicos ao produto, tendo como exemplo: revestimento bactericida para paredes interiores de hospitais, para controlar as infeções bacterianas; revestimento antivegetativo, aplicado em navios de forma a impedir ou reduzir a fixação de organismos marinhos nos cascos, para manter a superfície imersa do navio relativamente lisa de modo a minimizar o atrito com a água quando o navio nela se desloca e, conseqüentemente, reduzir os gastos económicos de combustível; revestimento antiderrapante utilizado para chão de ginásios e outros pavimentos com trânsito pedonal. (Mannari & Patel, 2015)

Resumindo, os revestimentos por pintura são utilizados devido a três razões principais:

- ✓ Fornecer aparência estética ou valor decorativo às superfícies e produtos;
- ✓ Proteger os substratos de estragos provocados pelo ambiente exterior;
- ✓ Conferir funcionalidades específicas aos produtos a revestir.



O estudo das tintas consiste num procedimento generalizado, como demonstrado na figura 1, sendo que este é efetuado através das relações causa-efeito entre composição, fabrico, propriedades e comportamento final. (Nogueira, 2005)



**Figura 1 - Representação esquemática das etapas principais para o estudo de tintas e revestimentos. (Adaptado de Nogueira, 2005)**

### 2.1.1 Constituintes principais

Tendo o conhecimento das funções base dos produtos de pintura, apresenta-se em seguida um resumo dos seus constituintes principais e, na tabela 1, apresenta-se sucintamente a função principal de cada um deles.



Tabela 1 - Constituintes principais das tintas e funções respetivas.

Categories das matérias-primas	Função principal
Resina	Forma a película - ligante
Pigmento	Fornece cor e opacidade
Aditivo	Promove ou modifica propriedades
Solvente	Controla a viscosidade de aplicação

As tintas são constituídas por uma película formada através de resinas, também denominadas como ligantes – materiais poliméricos. Esta película polimérica normalmente é transparente, sendo necessária a adição de pigmentos para conferir a cor desejada. (Mannari & Patel, 2015)

Os pigmentos são partículas insolúveis, coloridas ou brancas, que se dispersam no ligante e fornecem cor e opacidade, proporcionando poder de cobertura às películas de tinta. Para além destas funções, estes possuem um papel relevante nas propriedades mecânicas, brilho e na durabilidade da película. (CIN, 2013)

Os aditivos são introduzidos em pequenas quantidades, tendo como finalidade melhorar o processamento, as condições de aplicação ou as propriedades da película seca da tinta. (CIN, 2013) Estes controlam, melhoram ou modificam algumas propriedades das tintas, tais como: a viscosidade, o tempo de secagem ou a estabilidade. (Mannari & Patel, 2015) Alguns tipos de aditivos estão apresentados na Tabela A.1 do anexo A.

Outro constituinte importante são os solventes, componentes que possuem a capacidade de solubilizar ou dispersar a resina sem alterar as propriedades químicas do produto. Além disso, estes ajustam a viscosidade da tinta para fornecimento e aplicação. (CIN, 2013)

### 2.1.2 Esquemas de pintura

O conjunto de camadas das diferentes tintas que são depositadas num dado substrato é designado como esquema de pintura (Nogueira, 2005), conforme exemplificado na figura 2. Deve no entanto referir-se que há uma grande variedade de combinações possíveis.

As etapas principais para qualquer esquema de pintura ser eficaz, em termos de desempenho e durabilidade, são (Khanna, 2008):

- ✓ A preparação de superfície;
- ✓ A aplicação do primário;

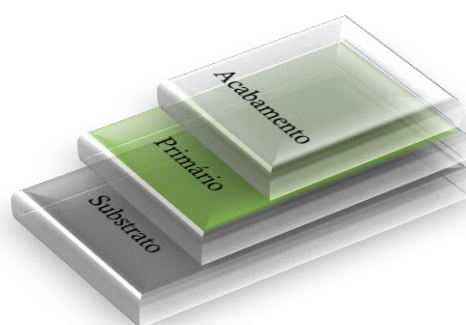


Figura 2 - Exemplo de um esquema de pintura.

- ✓ A aplicação de um revestimento intermédio (caso necessário);
- ✓ A aplicação de um acabamento.

### 2.1.2.1 Preparação das superfícies

A preparação da superfície é um dos passos mais importantes e que mais afeta a durabilidade de um esquema de pintura, sendo por isso essencial a sua correta execução. Desta forma, a preparação tem de ser a adequada ao esquema de pintura que vai ser aplicado, ou seja, esta pode consistir na limpeza do substrato, de modo a garantir que fica isento de óleos, gorduras, pó e outros contaminantes, recorrendo, por exemplo, ao uso de detergentes, como pode, em determinadas situações, ser necessário recorrer a métodos de preparação de superfície que, para além da limpeza, têm como função aumentar a área superficial do substrato, contribuindo para uma melhor aderência dos revestimentos. Nestes casos a preparação de superfície pode ser efetuada recorrendo, por exemplo, a jato abrasivo. (Khanna, 2008) (Nogueira, 2005)

Existem vários métodos de preparação de superfícies, a sua escolha depende do tipo de substrato e da ação do meio envolvente a que a superfície está sujeita, da severidade dos ambientes de corrosão e extensão das degradações existentes. (Nogueira, 2005)

### 2.1.2.2 Primário

Após o tratamento prévio da superfície a pintar, aplica-se um primário que deverá proteger as superfícies da corrosão, promover a aderência do esquema de pintura sobre o suporte, bem como, proporcionar uma superfície suficientemente rugosa para que o revestimento seguinte (intermédio ou acabamento) adira bem sobre ele. (Nogueira, 2005)

### 2.1.2.3 Intermédio e Acabamento

O revestimento intermédio e o de acabamento são geralmente revestimentos orgânicos. O intermédio tem a função de fornecer proteção ao substrato, por exemplo, pelo efeito barreira, e pode consistir em um ou mais revestimentos, consoante a severidade do ambiente a que o esquema de pintura se destina. No entanto, muitas vezes este não é aplicado, sendo utilizado apenas o acabamento. Esta camada confere ao esquema de pintura a sua cor final, o brilho e boas características de adaptação ao meio ambiente, bem como muitas outras características especiais. (Khanna, 2008) (Nogueira, 2005)



### 2.1.3 Parâmetros de avaliação do grau de degradação dos revestimentos

Os ensaios de envelhecimento acelerado são amplamente utilizados com o objetivo de se avaliar o desempenho dos revestimentos orgânicos, bem como estudar as etapas de degradação dos mesmos. A degradação dos revestimentos tem como principais agentes agressivos a radiação ultravioleta, a temperatura e a humidade. Desta forma, são feitos testes de resistência à corrosão, aderência e, à radiação ultravioleta (UV) aos esquemas de pintura, a partir de ensaios de, por exemplo, caixa de humidade, nevoeiro salino e *Q-panel laboratory Ultraviolet testing* (QUV), de modo a avaliar o comportamento em condições ambientais extremas.

A corrosão é um fenómeno de degradação do substrato que, ocorre devido à oxidação do substrato pelo ambiente. Quando um revestimento é exposto a condições de humidade, ocorre um processo de condensação e, por sua vez a água líquida, pode permear através do revestimento atingindo o substrato e, conseqüentemente, iniciando o processo de corrosão. Este conduz, inicialmente, à formação de empolamento (bolhas) e fissuras e, posteriormente, à delaminação da camada de revestimento. (Khanna, 2008) Se a água contiver sais dissolvidos, como por exemplo o cloreto de sódio, o processo de corrosão pode ser potenciado.

A aderência pode ser avaliada na interface entre o revestimento e o substrato, ou, entre camadas de revestimentos. Existem muitos fatores que influenciam esta propriedade, tais como por exemplo: as condições climáticas durante a aplicação, o tempo e a temperatura de cura, o tipo de substrato e de componentes da tinta, os métodos de preparação de superfície inadequados e a contaminação da superfície. (Khanna, 2008) Algumas falhas provenientes da falta de aderência dos revestimentos são o empolamento e a delaminação.

A resistência à corrosão e a aderência entre camadas de revestimentos nos ensaios de envelhecimento acelerado são avaliadas pela observação de vários parâmetros, sendo os principais: o empolamento, a corrosão generalizada, a delaminação e corrosão no corte, de acordo com as normas ISO 4628-2, ISO 4628-3 e ISO 4628-8, respetivamente. Adiante, será explicado de modo mais detalhado com é efetuada a avaliação (secção 4.1.2.1).

A formação de empolamento é, geralmente, um primeiro sinal de deterioração de qualquer revestimento anticorrosivo. Algumas das causas comuns que levam à formação de empolamento podem estar relacionadas com má preparação de superfície, uso de um solvente inadequado, contaminações de óleos, contaminação da superfície com sal, ou humidade e o efeito da pressão osmótica, em que este último é formado pela entrada de humidade no interior do revestimento, que vai originar uma solução com os constituintes presentes no revestimento (por exemplo compostos/sais) com um potencial químico elevado e por isso, a penetração de

mais água será promovida eventualmente até ao ponto de rebentar. Em relação ao aparecimento de delaminação, esta deve-se essencialmente ao facto das ligações químicas entre o revestimento e a sua base de aplicação serem fracas. (Koleske, 1995)

Relativamente à degradação das películas de tinta pela radiação ultravioleta, causada por fotões de luz que quebram as ligações químicas, esta pode conduzir a falhas dos parâmetros de qualidade, como por exemplo, perda de brilho e alteração de cor das películas de revestimento. Estas propriedades são, usualmente, avaliadas em ensaios QUV. Dependem muito do tipo e da qualidade dos pigmentos utilizados nas formulações das tintas, assim como, do tipo e das características das resinas. (Fragata et al., 2010)

#### 2.1.4 Flutuação de cor

Usualmente, as tintas coloridas têm um ou mais pigmentos diferentes. Idealmente, estes deveriam estar distribuídos uniformemente por toda a tinta. Contudo, por vezes, a tinta é perturbada por variações de temperatura, densidade e tensão superficial, o que provoca alterações de cor devido à separação e distribuição irregular dos diferentes pigmentos. Este efeito é conhecido por “flutuação de cor”. (BYK, s.d.)

A separação dos diferentes pigmentos deve-se muitas das vezes aos efeitos de fluidez na secagem da tinta. A evaporação do solvente pode provocar o aumento da densidade do veículo, e em vez de ser transportado para a superfície de tinta e evaporar, o solvente regressa novamente à camada inferior. Durante a evaporação dos solventes da película de tinta, são formadas correntes de turbilhão, que causam pequenas diferenças na temperatura, densidade e tensão superficial, o que leva à formação de células hexagonais designadas por células de *Bénard*. (BYK, s.d.) Estas células podem ser eliminadas diminuindo a espessura da camada de tinta, aumentando a viscosidade e/ou minimizando os gradientes de tensão superficial através da superfície da película, sendo que para o efeito deste último, o método mais eficaz é adicionar aditivos de silicone que baixam a tensão superficial da película de tinta. (Assis, 2015)

Para se avaliar se uma dada tinta tem problemas de flutuação de cor deve fazer-se o teste de “*rub-out*”. Este teste consiste em passar com o dedo numa área da superfície da película de tinta (húmida), provocando deste modo a visibilidade dos diferentes pigmentos nesta área. Se a diferença de cor entre a área “friccionada” e a circundante for evidente, significa que existe flutuação de cor. (BYK, s.d.)



## 2.2 Revestimentos industriais

No mercado de revestimentos industriais, os PUs convencionais são considerados os líderes no mercado para fins de acabamento automóvel, aviões e revestimentos resistentes a agentes atmosféricos. Além disso, têm tido um especial crescimento nas indústrias automóvel, fabricação de equipamentos originais (OEM), manutenção industrial, tais como pontes e tanques de armazenamento, e eletrodomésticos. (Metal finishing, 2012)

No geral, a finalidade de revestimento PU como acabamento para um produto industrial tem como destino o contacto com ambientes agressivos, isto é, ambientes marítimos, industriais, estruturas enterradas no solo ou em condições de imersão, pelo que, é necessário o uso de um esquema de pintura de forma a conseguir proteger eficazmente o substrato. Estes esquemas de pintura têm que conter não só a função de serem resistentes às intempéries (mais importante nos acabamentos), mas também de apresentar impermeabilidade à humidade e ao oxigénio (mais importante nos primários). (CIN, 2013) Para este tipo de finalidade, as tintas de acabamento de PU alifáticas são, normalmente, as mais utilizadas, sendo que são dotadas de excelente brilho, dureza, flexibilidade, resistência à abrasão, resistência química e resistência à radiação UV. (Metal finishing, 2012)

### 2.2.1 Base solvente vs. Base aquosa

Antigamente, não se colocava a hipótese do uso de base aquosa para revestimentos industriais, porque originava problemas quando os produtos eram aplicados em metal, visto que, quando exposto a ambientes marítimos, o revestimento possuía piores resistências químicas e mecânicas, bem como menor brilho e a corrosão do substrato ocorria mais facilmente. No entanto, devido às preocupações ambientais e ao surgimento de legislação restritiva das emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), tem-se investido no desenvolvimento de revestimentos aquosos capazes de concorrer com os revestimentos de base solvente. (CIN, 2009)

Atualmente é possível propor sistemas de base aquosa com bons desempenhos. Estes são aplicados em aço, madeira e plástico para proteger de fatores externos tais como humidade. (CIN, 2009)

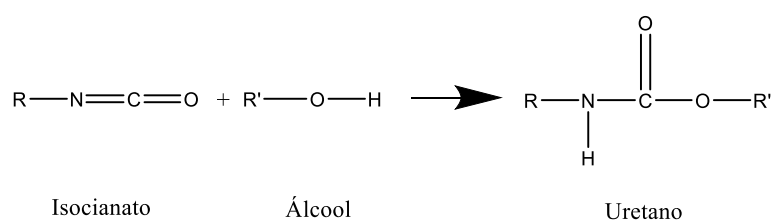
A qualidade dos revestimentos de base aquosa de dois componentes tem vindo a melhorar, ao ponto de atingir um desempenho comparável com os revestimentos de PU de dois componentes de base solvente, estando ambos disponíveis comercialmente. (Schmitt et al., 2014)



Conforme o que foi reportado pela “*Global Waterborne Industrial Coatings Market 2015-2019*” prevê-se um crescimento do mercado global de revestimentos industriais de base aquosa, tendo em conta que estes revestimentos são mais amigos do ambiente e fáceis de utilizar (European Coatings, 2015). No entanto, os revestimentos de base solvente continuam a ter um peso muito significativo.

## 2.3 O Poliuretano (PU)

Os poliuretanos são polímeros cujas unidades de repetição estão ligadas entre si através de grupos uretano (-NHCOO-), normalmente obtidos por reação entre grupos isocianato (NCO) e grupos hidroxilo (OH), conforme representado na figura 3. (Szycher, 2013) Esta reação, também conhecida por reação de uretano, pode ocorrer à temperatura ambiente sem a necessidade de uso de um catalisador. (Mannari & Patel, 2015)



**Figura 3 - Formação de uretano.**

A presença das ligações de uretano confere propriedades únicas aos produtos de poliuretano, dado que se trata de uma ligação forte, resistente à hidrólise, a ácidos e bases. A forte interação através de pontes de hidrogénio entre os grupos uretano fornece rigidez e resiliência ao produto final. (Mannari & Patel, 2015)

A estrutura química dos PUs pode ser termoplástica ou termoendurecível, isto é, se o produto se tratar de um revestimento, o polímero termoplástico contém alta massa molecular e por si só, após feita a aplicação do revestimento, consegue formar a película. Ao contrário deste, o polímero termoendurecível apresenta baixa massa molecular e para ser capaz de formar a película, depois da aplicação, necessita de temperatura para ocorrerem as reações de reticulação. (Szycher, 2013)

A química dos PUs tem tido um impacto considerável em revestimentos, e em muitos casos tem sido a chave para a implementação de novas tecnologias. A diversidade e as possíveis combinações das matérias-primas utilizadas na produção de poliuretanos resultam numa extensa variedade de propriedades e, desta forma, têm a capacidade de atender às mais diversas exigências, permitindo o desenvolvimento de soluções específicas. (Westhues, 2007) A





versatilidade deste polímero resulta numa gama abrangente de aplicações comerciais, como por exemplo, em construção, automóveis, calçado, equipamentos de refrigeração, tintas e vernizes.

### 2.3.1 Matérias-primas

Conforme mencionado anteriormente, dependendo do tipo de matérias-primas escolhidas e suas proporções, os poliuretanos podem ser preparados de diversas formas.

A proporção é determinada através da razão  $NCO/OH$ , que corresponde às quantidades estequiométricas de isocianato e poliól, respetivamente. Quando a razão  $NCO/OH > 1$ , significa que existe um excesso de isocianato adicionado ao sistema e, por conseguinte, resulta num revestimento mais rígido e resistente quimicamente. O contrário acontece, quando é introduzido um excesso de poliól,  $NCO/OH < 1$ , o revestimento apresenta-se mais flexível e apresenta menor resistência à abrasão e a solventes. A razão  $NCO/OH$  ideal para o caso dos PUs base solvente deve-se manter próxima de 1:1, para isso, é necessário adicionar um excesso de isocianato para compensar os grupos  $NCO$  que são consumidos em reações com a água (figura A.1 do apêndice A) contida em solventes ou em pigmentos presentes na formulação. Para os PUs de base aquosa, a proporção ideal é 1,5:1. (CIN, 2013)

#### 2.3.1.1 Isocianatos

Uma das considerações mais importantes a ter em conta na química e tecnologia dos PUs é a alta reatividade dos grupos funcionais isocianato ( $-NCO$ ) com outros compostos contendo grupos com um átomo de hidrogénio ativo, tais como os grupos  $-OH$ ,  $-NH_2$  e  $-COOH$ , de acordo com as reações apresentadas na figura A.1 do anexo A. (Mannari & Patel, 2015)

Dada a alta reatividade dos isocianatos e o facto de poderem apresentar perigos de toxicidade e segurança, existem sérios desafios no armazenamento e manuseio destes compostos. No entanto, através das tecnologias atualmente disponíveis tem-se tornado possível o manuseamento e utilização destes compostos, para o uso em tintas, de forma mais segura. (Mannari & Patel, 2015)

O factor mais importante na determinação das propriedades finais dos produtos de PU é o tipo de isocianato utilizado. Dos muitos que se podem usar, os mais importantes estão apresentados na tabela 2. Estes podem ser aromáticos ou alifáticos, diferindo na sua reatividade, desempenho do revestimento e custo. (Mannari & Patel, 2015)



Tabela 2 - Os tipos de isocianato frequentemente usados em revestimentos e as suas particularidades. (Adaptado de CIN, 2013 e de Mannari & Patel, 2015)

	Isocianatos aromáticos	Isocianatos alifáticos
Tipos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-TDI (tolueno di-isocianato)</li> <li>-MDI (difenilmetano di-isocianato)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-HDI (hexametileno di-isocianato)</li> <li>-IPDI (isoforona di-isocianato)</li> <li>-HMDI (d ciclohexilmetano di-isocianato)</li> <li>-TMXDI (meta- tetrametilxileno di-isocianato)</li> </ul>
Particularidades	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ São mais reativos com os compostos-H ativos;</li> <li>✓ Apresenta fraca resistência à exposição solar (UV), o que por conseguinte, afeta a cor e a retenção de brilho do revestimento. Este, tende à farinação após a exposição exterior.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Composto menos reativo, normalmente, necessita de um catalisador;</li> <li>✓ Tem excelente resistência à exposição solar, boa retenção de brilho e de cor, desta forma, são os candidatos preferidos para os revestimentos de PU que se destinam para aplicações exteriores.</li> <li>✓ O seu elevado custo restringe a sua utilização em algumas aplicações.</li> </ul>

### 2.3.1.2 Polióis

A reatividade não é a mesma para todos os grupos hidroxilo, esta depende da estrutura do álcool, ou seja, se for um álcool primário reage rapidamente a 25-50°C com os isocianatos. Porém, os álcoois secundários e terciários são cerca de 0,3 e 0,005 vezes menos reativos que os primários, respetivamente. (Szycher, 2013)

Os revestimentos de PU podem ser formulados, usando um balanço apropriado entre polióis macios e rígidos, de modo a obter propriedades de dureza, flexibilidade e elasticidade variáveis.

Os polióis são muito importantes para as resinas de PU, conferem muitas das propriedades físicas, mecânicas e térmicas aos revestimentos. Existem tipos de polióis específicos para uma determinada finalidade. (Mannari & Patel, 2015) Restringindo para o caso dos revestimentos de poliuretano, apresentam-se na tabela 3 os tipos de polióis normalmente usados para acabamentos e primários.



Tabela 3 – Tipos de polióis normalmente utilizados em revestimentos de PU e o primário respetivo. (CIN, 2013) (Walter, s.d.)

<i>Polióis</i>	<b>Principais utilizações</b>	<b>Desempenho no revestimento</b>
<i>Poliéster</i>	✓ Usados na formulação de primários e tintas de acabamento.	✓ Resistentes à abrasão, oxidação e óleos.
<i>Alquídicos</i>	✓ Aplicações em madeira e metal.	✓ Boas características mecânicas; ✓ Fraca resistência a solventes e a produtos químicos; Não é adequado para ambientes quimicamente agressivos.
<i>Acrílicas</i>	✓ Utilizados em esmaltes e vernizes.	✓ Resistentes às intempéries; ✓ Boa retenção de cor e brilho.
<i>Epóxidos</i>	✓ Usado em primários, para o segmento dos produtos anticorrosivos; ✓ Indicados para ambientes agressivos; ✓ Muito usados na manutenção industrial;	✓ Boa aderência ao ferro e aço; ✓ Resistência a ácidos, bases e solventes.

### 2.3.1.3 Catalisadores

Como referido na tabela 2, os sistemas que se baseiam em poli-isocianatos alifáticos têm a particularidade de reagir mais lentamente do que os aromáticos, pelo que necessitam de um catalisador.

Para sistemas de poliuretano, os catalisadores usados podem ser categorizados como aminas terciárias e catalisadores de metal. Alguns dos mais importantes, estão exemplificados na Figura 4. (Mannari & Patel, 2015)

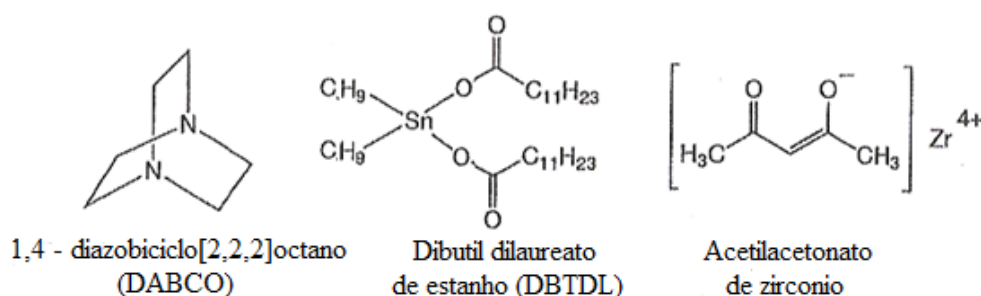


Figura 4 - Catalisadores para poliuretanos. (Adaptado de Mannari & Patel, 2015)

O catalisador dibutil dilaureato de estanho (DBTDL) foi o mais utilizado nos últimos anos, porém, tem vindo a ser substituído por alternativas mais seguras devido a restrições

ambientais. Em alternativa, é possível utilizar os carboxilatos à base de bismuto e os carboxilatos de zinco. (Mannari & Patel, 2015)

Através da escolha do catalisador é possível ajustar propriedades e tempo de vida útil da mistura. (Walter, s.d.)

#### 2.3.1.4 Solventes

As resinas usadas como ligantes para revestimentos de base solvente são sólidas ou apresentam-se como líquidos viscosos, pelo que necessitam de ser diluídas para baixar a viscosidade. Para essa finalidade são utilizados solventes, sendo os mais utilizados: cetonas, éter/ésteres, os aromáticos como o xileno e outros derivados de petróleo, de modo a facilitar o processamento da tinta e a aplicação, promovendo melhor formação de película, depois da evaporação. (Mannari & Patel, 2015) (Walter, s.d.)

Um aspeto a ter em conta nas propriedades dos solventes é o teor de humidade. Já que, nos sistemas de PU, a presença de qualquer quantidade de água pode reagir com os isocianatos. (Walter, s.d.)

#### 2.3.1.5 Aspetos ambientais e de saúde

##### ✓ Isocianatos

Segundo a EPA (*Environmental Protection Agency*), os isocianatos podem causar problemas de saúde tais como: irritação na pele, problemas respiratórios e em casos de exposição prolongada, asma ou morte por asfixia. (US EPA, 2011) Ainda hoje, na maioria dos países industrializados, os isocianatos são a principal causa de asma ocupacional (OA), sobretudo sob as formas de monómeros e oligómeros. (Roberge et al., 2013)

A *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) não classifica nenhum isocianato como cancerígeno para os humanos, mas considera a classificação para o isocianato TDI como cancerígeno para os animais. Contudo, o Programa Internacional de Segurança Química (IPCS) e a Comissão Europeia (CE) consideram o TDI um possível cancerígeno humano. (Roberge et al., 2013)

Mais de 90% do mercado de di-isocianatos é dominado pelos aromáticos MDI e TDI. No caso dos produtos químicos MDI, principalmente os que contêm grupos funcionais não curados (NCO por reagir), foram estudados a nível de toxicidade e, posteriormente, discutidos. (US EPA, 2011)



Devido aos problemas emitidos pelos isocianatos poliméricos MDI, as entidades reguladoras US EPA, OSHA e DTSC, elaboraram medidas contra o seu uso (disponíveis para consulta na tabela A.2 do anexo A). Além disso, em simultâneo, um plano de ação está a ser elaborado para o TDI, de modo a diminuir o perigo de exposição face a este tipo de isocianato. (US EPA, 2011)

## 2.4 Sistemas de revestimentos PU convencionais

Neste projeto, consideram-se como PUs convencionais os que contêm isocianatos na sua formulação. Neste subcapítulo, vai ser apresentado o sistema de dois componentes normalmente utilizado para obtenção de PU. Os restantes tipos de sistemas podem ser consultados na figura A.2 do apêndice A, tal como as composições, mecanismos de cura e a classificação ASTM.

### 2.4.1 Sistema de dois componentes (2K)

Em muitas aplicações comerciais tem sido muito popular o uso de sistemas de poliuretano de dois componentes. O sistema 2K também permite obter produtos contendo baixo COV, sem alterar o alto desempenho. Estes sistemas de poliuretano são bastante utilizados em aplicações de revestimentos industriais. (Mannari & Patel, 2015)

O sistema 2K é constituído por dois componentes, normalmente, pelo componente 1 (CI) que contém o poliól (designado como componente ‘resina’) e o componente 2 (CII) que inclui o isocianato (designado como componente ‘endurecedor’), conforme a figura 5. (Mannari & Patel, 2015)

A reação de reticulação que origina o polímero final começa imediatamente após a mistura dos dois componentes, feita através de uma proporção específica (razão  $NCO/OH$ ), pelo que estas misturas têm um tempo de vida limitado “*pot life*”. (Mannari & Patel, 2015) (Nogueira, 2005) No caso de revestimentos de base solvente, considera-se que o tempo de vida útil da mistura corresponde ao tempo que se demora a atingir o dobro da viscosidade inicial. (NCIN094)



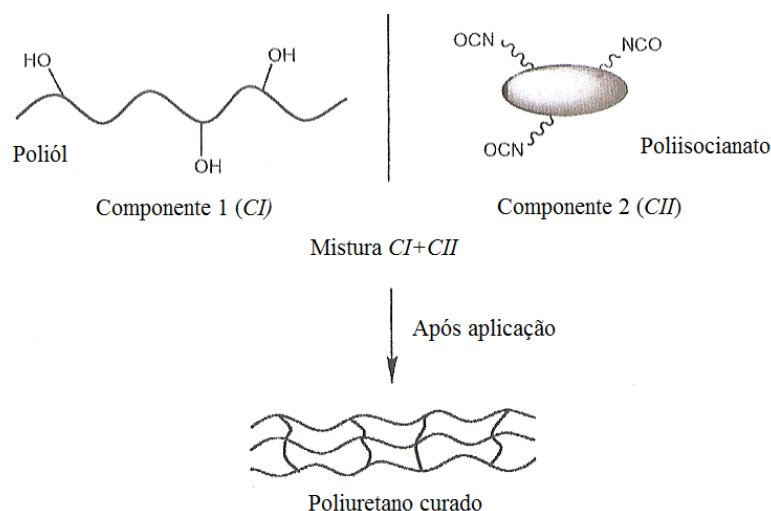


Figura 5 - Representação esquemática de um sistema de dois componentes.  
(Adaptada de Mannari & Patel, 2015)

## 2.5 Revestimentos sem isocianatos 2K

Nesta secção, vão ser referidas e expostas as tecnologias que levaram ao desenvolvimento de revestimentos de 2K sem isocianatos, bem como as tecnologias que têm recentemente vindo a emergir, com foco para revestimentos industriais. Irão ser também apresentadas as reações base das soluções inovadoras e, ao mesmo tempo, serão feitas comparações entre os revestimentos convencionais à base de isocianato, e os produtos sem isocianatos.

De acordo com a literatura, o termo “*nonisocyanate*” em revestimento de PU pode ser atribuído em pelo menos duas situações, quando os isocianatos são empregues na formulação dos revestimentos mas sem existir quaisquer vestígios destes no produto final, ou, quando existe ausência completa deste composto, tanto na formulação como no produto final. (Sonnenschein, 2015) Neste projeto, o significado dado ao termo “sem isocianatos” é referente à última situação mencionada.

### 2.5.1 Tecnologias sem isocianatos

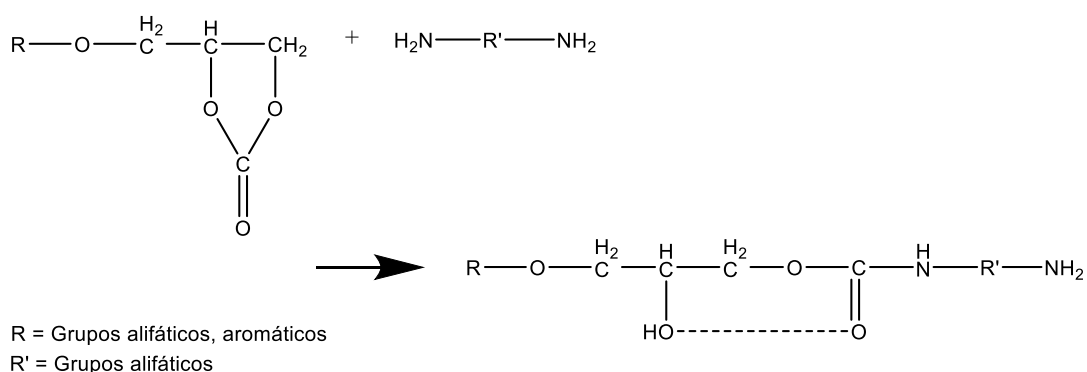
O desenvolvimento de poliuretanos sem isocianatos, conhecido por NIPU, adveio da inspiração do trabalho de Groszos e de outros investigadores, que consiste na preparação de poliuretano através da reação entre carbonatos cíclicos e poliaminas. (US Patente N° 2802022, 1957)



Há mais de 50 anos que são conhecidos os NIPU e nos anos de 1970-1980's, Figovsky desenvolveu os fundamentos para conseguir aplicar as práticas de NIPU em revestimentos. Várias revisões foram apresentadas e estudadas com base na síntese de carbonatos cíclicos para NIPUs. (Figovsky et al., 2013) (Guan et al., 2011)

✓ NIPU (*Non-Isocyanate Polyurethane*)

A tecnologia NIPU baseia-se na reação entre carbonatos cíclicos e grupos amina que resulta na formação de grupos uretano e hidroxilo, conforme ilustrado na figura 6. (Guan et al., 2011)



**Figura 6 - Reação de carbonatos cíclicos com aminas. (Adaptado de Guan et al., 2011)**

O NIPU linear pode ser usado como modificador e agente de reticulação para revestimentos de base aquosa e de alto teor de sólidos promovendo a dureza da película, resistência à água e durabilidade no exterior. Porém, não confere propriedades mecânicas e resistências químicas satisfatórias aos revestimentos. (Guan et al., 2011) Este problema pode ser remediado utilizando funcionalidades complementares que promovem a formação de redes, tal como será discutido a seguir.

✓ HNIPU (*Hybrid Nonisocyanate Polyurethane*)

O HNIPU baseia-se no uso de oligómeros que contém carbonatos cíclicos e anéis epóxi, podendo ambos reagir com aminas e construir uma estrutura de rede. (Guan et al., 2011)

De uma forma mais detalhada, a síntese dos polímeros NIPU e HNIPU envolve diferentes fases. A primeira consiste na preparação do ciclo-carbonato através da reação de um epóxi com dióxido de carbono. O carbonato cíclico resultante reage com o composto contendo a amina e forma um oligómero, uretano-hidroxilo, dando-se a segunda fase. Por fim, o uretano-hidroxilo é reticulado e forma a rede NIPU ou HNIPU. Naturalmente que, dependendo da estrutura e da funcionalidade dos oligómeros referidos, as propriedades dos poliuretanos isentos de isocianatos variam. (US Patente N° 7232877, 2007)

Os PUs sem isocianatos não têm poros e, assim, não são sensíveis à humidade presente no meio ambiente circundante, ao contrário dos convencionais. (US Patente N° 7232877, 2007) Outro fator comparável é a resistência química e a permeabilidade dos revestimentos de PU híbridos isentos de isocianatos (HNIPU), que são 1,5-2,5 vezes melhores em comparação com os revestimentos de PU convencionais, contendo estrutura semelhante sem as ligações intermoleculares de hidrogénio. (Figovsky & Shapovalov, 2001)

A adaptação industrial e comercial da química dos carbonatos cíclicos para obter estruturas de PU depende dos seguintes fatores (Sonnenschein, 2015): da capacidade de formar materiais úteis; da capacidade de tornar estes materiais económicos e da vantagem ambiental, de segurança e saúde, sobre os PUs baseados em isocianatos.

Porém, a viabilidade da reação de carbonatos cíclicos com aminas foi analisada e discutida, tendo cada fator anteriormente referido em consideração. Apesar da química dos carbonatos cíclicos poder ser quase tão flexível como a dos poliuretanos, sendo assim possível obter estruturas poliméricas com segmentos binários, o preço dos poli-isocianatos é geralmente mais barato do que o das resinas epóxi, normalmente associados a custos de produção. O preço pode variar até 30% e a adição de  $CO_2$  às resinas epóxi pode aumentar ainda mais o custo, dependendo do processo escolhido, tempo de reação, necessidade de separar os produtos de reação e volume produzido. Além disso, o custo de poliaminas pode variar substancialmente e ser muito mais caro do que o dos polióis poliéteres e de poliésteres (a diferença pode ser mais de 100%). Além de que, a fração custo/benefício requererá que, as poliaminas empregues sejam substancialmente menos problemáticas do que os poli-isocianatos. (Sonnenschein, 2015)

Embora a reação de síntese de carbonatos cíclicos com aminas tenha sido uma das reações mais exploradas para o desenvolvimento de poliuretanos isentos de isocianatos, outras reações foram estudadas para este fim. Seguidamente, vão ser referidas as tecnologias que têm emergido recentemente tal como outras reações possíveis para a obtenção de revestimentos sem isocianatos.

✓ Tecnologias recentes

Atualmente, tem-se o conhecimento de uma inovação de revestimento de PU sem isocianatos, disponível no mercado que apresenta grandes vantagens quando comparada com os PUs convencionais. Esta tem o nome de “poliuretano verde” e ganhou o *Presidential Green Chemistry award 2015*, atribuído pela agência EPA nos Estados Unidos. (European Coatings, 2015).





O “poliuretano verde” é o primeiro PU híbrido modificado atualmente utilizado em tintas e revestimentos. Este produto, também referido de HNIPU, combina o alto desempenho químico dos epóxis e a alta durabilidade dos poliuretanos, sendo portanto um substituto aos PUs convencionais e aos epóxis.

Para além do benefício de ser isento de isocianatos, o HNIPU apresenta muitas outras vantagens quando comparado com os PUs convencionais, tais como (Nanotech Industries International, 2016):

- ✓ Zero emissão de COVs; 100% sólidos e redução de odor;
- ✓ Melhor resistência a agentes atmosféricos e excelente aderência;
- ✓ Maior resistência à degradação química e corrosão (produto indiferente à humidade, por isso não necessita de condições especiais no processo de fabrico);
- ✓ Melhor durabilidade do que os revestimentos convencionais;
- ✓ Seguro e fácil de curar em condições de temperatura mais ou menos elevadas (endurece à temperatura ambiente e cura a temperaturas baixas de 2-25 °C);
- ✓ Estabilidade hidrolítica superior;
- ✓ Custo de aplicação cerca de 30-60% mais económicos.

Neste estudo pretende-se que a tecnologia usada tenha a potencialidade de curar à temperatura ambiente. No entanto, algumas das abordagens encontradas para revestimentos de PU sem isocianatos não apresentam este fator, estando limitadas para aplicações em que o revestimento é curado a elevadas temperaturas, como, por exemplo, em OEM (equipamento original dos fabricantes). (Popa et al., 2015)

Quando comparadas as tecnologias inovadoras com os revestimentos de PU convencionais, é mencionado em vários artigos uma desvantagem apontada aos métodos convencionais, esta é referente ao balanço entre rapidez de secagem e duração da mistura. De facto, muitos aplicadores de revestimentos têm expressado a necessidade de obter rapidez de secagem e dureza nos revestimentos, referindo que é possível atingir este objetivo usando a química dos isocianatos. Contudo, esta apresenta limitações devido ao facto de ser difícil conseguir uma duração de mistura aceitável e uma secagem muito rápida, acabando por ser, normalmente, uma destas duas características sacrificada. (Popa et al., 2015)

Recentemente, foram desenvolvidas duas novas tecnologias sem isocianatos que permitem a cura do revestimento à temperatura ambiente e a quebra da relação entre duração de mistura e a secagem rápida e dureza. Ambas são obtidas através de sistemas de 2K.

A primeira tecnologia, ilustrada na figura 7, baseia-se na reação de adição de *Michael*, entre um malonato (resina poliéster) e um acrilato (resina acrílica - secundária) usando como catalisador uma base forte. (Brinkhuis et al., 2015)



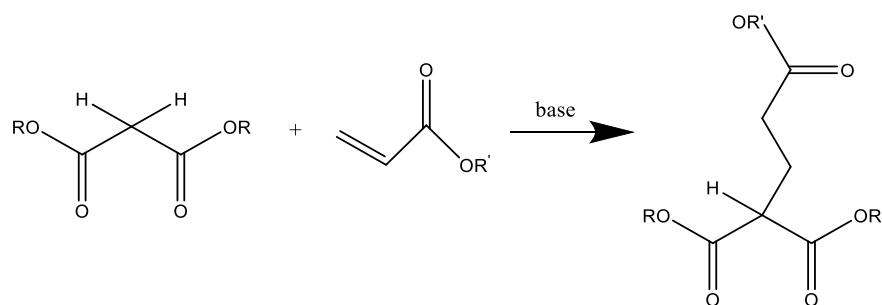


Figura 7 - Reação de adição de Michael. (Adaptado de Brinkhuis et al., 2015)

A adição de Michael consiste numa reação de adição nucleófila de carbaníons a compostos de carbonilo  $\alpha, \beta$ -insaturados, que conduz à formação de ligações carbono-carbono. (Morrison & Boyd, 2005)

No caso da nova tecnologia 1 ( $NT_1$ ), o  $CI$  é constituído pelas resinas poliéster (contendo o malonato) e acrílica (monómero acrilato), pelo que o  $CII$  é o próprio catalisador da reação. O catalisador tratando-se de uma base forte arranca um hidrogénio ao malonato, gerando um carboanión, que posteriormente, atua como reagente nucleófilo e ataca o átomo de carbono  $\beta$  do composto acrilato.

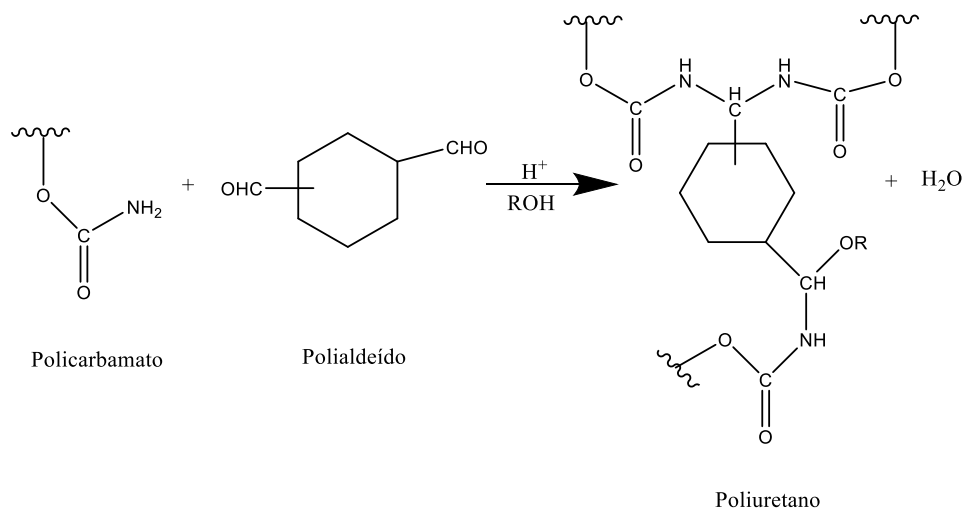
A reação de Michael já foi bastante explorada para aplicações de revestimentos, porém nunca tinha sido estabelecida neste contexto, até agora, devido ao facto de não se ter descoberto uma forma de controlar a alta reatividade dos grupos funcionais das matérias-primas. Tal foi conseguido por Brinkhuis et al. que utilizou um catalisador bloqueado que ajuda a diminuir a rapidez de secagem e permite aos formuladores controlar a reação e aumentar o tempo de duração da mistura. Além disso, o uso de um aditivo de controlo cinético com base em carbono ou ácidos de nitrogénio, como por exemplo, a succinimida, permite ainda o controlo do tempo aberto. (Brinkhuis et al., 2015)

Assim, esta tecnologia permite formular revestimentos com baixo COV (<250 g/L), secagem ultra rápida à temperatura ambiente (10 - 50 minutos) e um tempo de duração de mistura superior a 5 horas. (Brinkhuis et al., 2015)

Relativamente à segunda tecnologia ( $NT_2$ ), a reação química desenvolvida para a formação de revestimento de PU ocorre entre policarbamatos ( $CI$ ) e polialdeídos ( $CII$ ) utilizando um catalisador ácido, conforme ilustrado na figura 8. (U.S. Patente N° 8,653,174 B2, 2014) Inicialmente, a reação ocorre entre os grupos  $-OH$  dos álcoois e os grupos funcionais aldeído. Posteriormente, quando o revestimento é aplicado, o álcool volatiliza e a funcionalidade do aldeído reage com os grupos  $NH_2$  do carbamato formando-se as ligações de uretano. (Popa et al., 2015)



O policarbamato é, por exemplo, um produto resultante da condensação de um ou mais polióis com ureia. Os polióis podem ser acrílicos, poliésteres saturados, alquídicos, poliéteres ou policarbonatos. Para o componente 2 do sistema, também podem ser utilizados acetais ou hemiacetais, em vez de polialdeídos. A reação entre os dois componentes pode ocorrer no intervalo de temperaturas de 0°C até <80°C. (U.S. Patente N° 8,653,174 B2, 2014)



**Figura 8 - Formação de PU através da reação de policarbamato com polialdeído.**  
(Adaptado de Popa et al., 2015)

De modo a alcançar tempos de duração de mistura mais longos são introduzidos no sistema agentes bloqueadores, tais como, álcoois primários (i.e. etanol, butanol), que não afetam a rapidez de cura nem a dureza do revestimento. (Popa et al., 2015)

O uso de revestimentos de PU baseados nesta nova tecnologia  $NT_2$  apresentam benefícios quando comparados com os PUs convencionais, como por exemplo (Popa et al., 2015):

- ✓ Tempo de secagem curto;
- ✓ Tempo de duração de mistura longo;
- ✓ Cura à temperatura ambiente, sendo o intervalo de 0°C a <80°C;
- ✓ Excelente durabilidade no exterior;
- ✓ Excelentes propriedades mecânicas;
- ✓ Excelente adesão a substratos metálicos.



### 3. Descrição técnica

---

O presente trabalho consiste no estudo de três revestimentos, um PU convencional ( $T_0$ ) e dois sem isocianatos ( $NT_1$  e  $NT_2$ ).

Para a obtenção destes produtos são usados sistemas de dois componentes de base solvente. Sendo,  $NT_1$  baseada na reação de adição de *Michael*,  $NT_2$  na reação entre grupos carbamato e aldeído na presença de um catalisador ácido e  $T_0$  obtido através da reação entre um poliól acrílico e um poli-isocianato HDI (Hexametileno di-isocianato) usando um catalisador DBTDL (Dibutil dilaureato de estanho).

Os revestimentos estudados no decorrer deste projeto foram tintas de acabamento para aplicação por projeção sobre metal (ferro).

Com o intuito de comparar os revestimentos de PU convencionais com os revestimentos sem isocianatos, efetuaram-se vários ensaios para a caracterização e avaliação destes produtos. Para isso, recorreu-se a equipamentos/métodos específicos consoante a propriedade ou desempenho do revestimento a analisar, de acordo com normas internas (NCIN), nacionais (NP) e/ou internacionais (ISO).

Este capítulo encontra-se dividido em duas partes:

- ✓ Parte A: Procedimento seguido para o estudo dos revestimentos, através da realização de ensaios;
- ✓ Parte B: Desenvolvimento de novas formulações para bases brancas, com o objetivo de verificar compatibilidades com corantes.

O processo de fabrico destas tintas envolveu as seguintes operações unitárias: pesagem das matérias-primas, pré-mistura, dispersão e moagem, acabamento e controlo de qualidade. Nesta última etapa, efetua-se a diluição da tinta caso seja necessário fazer o acerto da viscosidade.

Iniciou-se a parte A com o fabrico do componente I ( $CI$ ) respetivo de cada revestimento em estudo, à exceção do  $NT_1$  (amostra fornecida). Sendo que, para obter  $NT_2$  foi feita uma adaptação da formulação da tecnologia convencional (padrão). Para tal, foi necessário fazer alguns ajustes na formulação de  $NT_2$ , de modo a facilitar o fabrico, isto é, de modo a obter a moagem pretendida num período de tempo aceitável e uma viscosidade da pasta de moagem (nem demasiado espessa, nem demasiado líquida) para se poder fabricar a tinta corretamente, assim como, para melhorar algumas características da película, neste caso, o brilho e a opacidade.

Posteriormente, os produtos foram caracterizados na fase líquida, em termos de viscosidade, a qual foi determinada pelos métodos *Ford4* (viscosímetro de escoamento) de acordo com a norma ASTM D 1200 e *Stormer* (viscosímetro rotacional) de acordo com a NP 234, massa volúmica (NP EN ISO 288-1), percentagem de sólidos em peso (NP EN ISO 3251) e, após mistura com o componente II, efetuou-se a determinação de escorridos (ASTM D 4400), duração de mistura (NCIN 094) e tempos de secagem (ASTM D 1640).

Algumas das especificações e/ou procedimentos utilizados de acordo com as normas respetivas a cada ensaio, referidas ao longo deste capítulo, podem ser consultadas na tabela 4.

Através do uso de um espectrofotómetro (*X-Rite*, modelo *Ci7600* com *software Synergy M3*) foram lidos os índices de brancura e amarelecimento (NCIN 086), bem como a opacidade da película seca dos revestimentos (NCIN 169). O brilho foi outro parâmetro medido, segundo a norma NP EN ISO 2813.

Para além do estudo dos revestimentos como tintas de acabamento, teve-se ainda como objetivo, avaliar o comportamento destes como constituintes de esquemas de pintura. Desta forma, foram aplicados esquemas de pintura constituídos por duas camadas (um primário e um acabamento).

Começou-se por aplicar o primário em chapas de ferro (previamente lixadas e desengorduradas com diluente) usando uma pistola convencional e, após 24 horas, procedeu-se à repintura com o acabamento, de modo a obter valores ideais de espessuras secas próximas dos intervalos de 55-60  $\mu\text{m}$  e de 40-45  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As medições de espessura foram efetuadas conforme a norma NP EN ISO 2808.

Os esquemas de pintura desenvolvidos para este estudo foram preparados nas mesmas condições de cura que o padrão, daí a razão por se ter elaborado dois esquemas convencionais *E0* e *E0'* (réplica), para conseguir fazer comparações de resultados de desempenho fiáveis. Inicialmente, estudou-se os esquemas *E0* e *E1* contendo ambos uma camada de primário epóxi (*PE*) e as tintas de acabamento respetivas (*T0* e *NT<sub>1</sub>*), de acordo com a figura 9. Posteriormente, avaliou-se *E2* e *E3* comparando com *E0'*, tendo ambos a mesma tinta de acabamento *NT<sub>2</sub>* porém diferentes primários, *PE* e *PU*, como se pode observar na figura 10.





Figura 9 - Esquema convencional (E0 e E0') à esquerda e esquema E1 à direita.

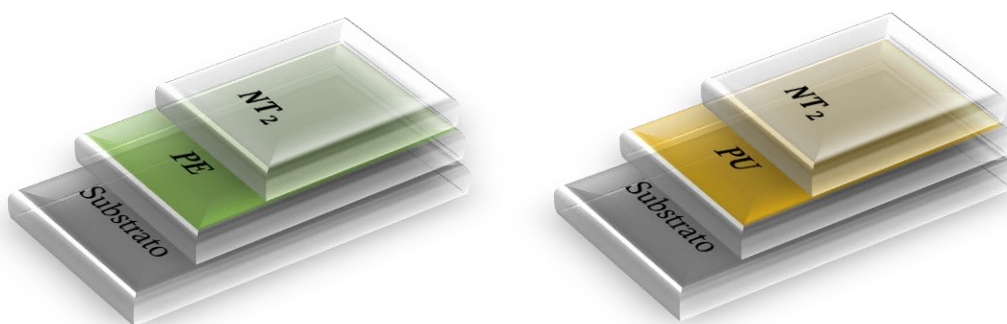


Figura 10 - Esquema E2 (à esquerda) e esquema E3 (à direita).

Após 7 dias de cura do esquema de pintura, avaliou-se o seu desempenho.

Os esquemas de pintura foram avaliados quanto à resistência ao impacto, resistência à riscagem, resistência ao MEK, dureza pendular, aderência quadrícula e flexibilidade, recorrendo aos métodos de ensaios: ASTM D 2794, NP EN ISO 1518-1, NCIN 109, NP EN ISO 1522, NP EN ISO 2409 e ASTM D 522, respetivamente.

O desempenho dos esquemas de pintura foi também avaliado em nevoeiro salino, caixa de humidade e câmaras QUVs (com lâmpadas UV-A e UV-B), segundo as normas internacionais ISO 9227, 6270-2 e 11997-2, respetivamente. Estes ensaios permitem caracterizar, de uma forma acelerada, o que poderá ser o desempenho dos revestimentos quando submetidos a ambientes agressivos.

Os tempos de exposição para estes ensaios foram de 720 h para nevoeiro salino, 480 h para caixa de humidade e 1000 h para QUVs. Os tempos dos ensaios de nevoeiro salino e caixa de humidade foram estabelecidos com base no tempo necessário para avaliar esquemas de pintura para as categorias C4 (durabilidade alta) e C5 (durabilidade média) segundo a ISO 12994-6. Ao longo do tempo de exposição, parâmetros como a corrosão generalizada, o empolamento generalizado, a delaminação e a corrosão no corte, foram avaliados. Além disso, foi registado o surgimento de outras anomalias nos provetes, caso existissem. Para os ensaios

de QUVs foi avaliado periodicamente o brilho, o índice de amarelecimento e o índice de brancura dos revestimentos.

Tabela 4 – Especificações/procedimento dos ensaios efetuados.

Ensaio	Método	
Viscosidade <i>Stormer</i>	NP 234	Num estudo comparativo, as tintas em ensaio devem estar à mesma temperatura, para que se possam comparar os valores obtidos.
Viscosidade <i>Ford4</i>	ASTM D 1200	Este método permite obter valores de viscosidade de escoamento entre 20 e 120 segundos. Num estudo comparativo, as tintas em ensaio devem estar à mesma temperatura, para que se possam comparar os valores obtidos.
Massa volúmica	NP EN ISO 2811-1	Para a determinação desta característica usa-se, vulgarmente, um picnómetro de metal de volume conhecido.
% Sólidos (em peso)	NP EN ISO 3251	Colocação de uma massa de tinta definida numa estufa a 105 °C durante 1 hora. Para este ensaio são utilizadas 2 amostras.
Escorridos	ASTM D 4400	Aplica-se a tinta sobre o provete de vidro, usando um aplicador específico. Imediatamente após aplicação coloca-se o provete na vertical e, depois da tinta secar, regista-se o valor correspondente à linha de maior espessura húmida que permanece intacta, isto é, sem escorrer.
Duração de mistura	NCIN 094	Geralmente, no caso de tintas de base solvente, o tempo de duração de mistura corresponde ao tempo em que se atinge o dobro da viscosidade inicial.
Secagens	ASTM D 1640	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ <b>Toque:</b> A película é considerada seca ao toque quando ao tocar a sua superfície o dedo não fica sujo com tinta.</li> <li>✓ <b>Superficial:</b> Quando ao deslizar o dedo sobre a superfície não deixa marcas significativas.</li> <li>✓ <b>Profundidade:</b> Quando se exerce pressão, na vertical, com o dedo polegar sobre a película de tinta e não fica marca depois de se limpar a zona de contacto com um pano macio.</li> <li>✓ <b>Endurecimento:</b> Quando se exerce uma forte pressão no sentido vertical e, em simultâneo, se efetua um movimento de torção do dedo polegar sobre a película de tinta. A película é classificada como endurecida se o dedo não deixar qualquer marca na película.</li> </ul>
Opacidade	NCIN 169	A tinta é aplicada em cartas de contraste com espessuras definidas e, depois de seca, as leituras de opacidade, índice de brancura e de amarelecimento são efetuadas pelo espectrofotómetro.
Índice de amarelecimento	NP EN ISO 2813	
Índice de brancura	NP EN ISO 2813	
Brilho a 20°, 60°	NP EN ISO 2813	Para a leitura de brilho de uma tinta faz-se a média de 3 leituras em zonas diferentes da película de tinta, utilizando um equipamento específico para medir o brilho.





<b>Espessuras</b>	NP EN ISO 2808	Com o medidor de espessura adequado para tinta húmida e seca, respetivamente, determina-se a espessura através de uma média correspondente a vários pontos da película de tinta.
<b>Resistência ao impacto</b>	ASTM D 2794	Coloca-se o provete na base do aparelho sobre um orifício “indentador”, que prende o provete. De seguida, liberta-se de uma altura específica, uma massa esférica que irá provocar uma deformação no provete. De modo a verificar existência de descolamento e/ou fissuração da película, utiliza-se uma lupa para analisar a zona do impacto. O valor considerado para a resistência da película seca ao impacto é o valor da altura máxima da queda sem que o provete apresente fissuração. Para este teste, para se verificar se o valor de resistência está correto, fazem-se 3 ensaios utilizando a mesma altura em zonas diferentes do provete.
<b>Resistência à riscagem</b>	NP EN ISO 1518-1	A película de tinta é riscada num equipamento específico que contém uma agulha sobre a qual se coloca um certo peso, até ao ponto de riscar a película de tinta até ao substrato. Quando o substrato é atingido com o mínimo de peso possível, este valor é considerado a resistência à riscagem. (3 ensaios)
<b>Resistência ao MEK</b>	NCIN 109	O ensaio consiste em esfregar sobre a película de tinta, durante um certo número de ciclos, um algodão embebido em MEK. O revestimento é resistente ao MEK se não for observada qualquer alteração na película.
<b>Dureza pendular</b>	NP EN ISO 1522	Para este método foi utilizado o equipamento dureza <i>Persoz</i> . Antes de colocar o provete no equipamento, deve-se certificar que este está livre de impurezas. Este teste consiste em fazer-se oscilar um pêndulo sobre a película de tinta medindo-se o tempo que demora a diminuir a amplitude do seu movimento até um valor definido. Quanto menor for o tempo de amortecimento menor será a dureza da película de tinta. Para a determinação da dureza é feita a média de 3 pontos, ou seja, faz-se o ensaio em 3 zonas diferentes do provete.
<b>Aderência quadrícula</b>	NP EN ISO 2409	A aderência da tinta seca é testada através de um corte sobre a película em forma de quadrícula, utilizando um pente específico consoante o valor de espessura do provete. Após o corte coloca-se fita adesiva sobre o mesmo e puxa-se. Conforme o que é destacado pela fita, a aderência é classificada com base em padrões visuais.
<b>Flexibilidade mandril cónico</b>	ASTM D 522	O provete é colocado num mandril cónico, em que este é dobrado ao puxar uma alavanca. O valor mínimo em que não se deteta descolamento ou fissuração da película, é o valor de flexibilidade.
<b>Nevoeiro salino</b>	NP EN ISO 9227	As condições de operação destes ensaios foram as seguintes: temperatura de 35°C e concentração de cloreto de sódio de 50 g/L; Para este ensaio foram utilizados 2 provetes.
<b>Caixa de humidade</b>	NP EN ISO 6270-2	As condições de operação destes ensaios foram as seguintes: temperatura de 40°C e 100% de humidade relativa. Para este ensaio foram utilizados 2 provetes.
<b>QUV</b>	NP EN ISO 11972	Para os ensaios em QUV utilizou-se as lâmpadas UVB (313 nm) e UVA (340 nm). Para o ensaio QUVB, utilizou-se o seguinte ciclo: 4 horas de exposição à radiação UV e

		temperatura de 50°C; 4 horas de condensação de humidade e temperatura de 40°C. Para o ensaio QUVA, usou-se o ciclo de 4 horas de exposição à radiação UV e temperatura de 60°C; 4 horas de condensação de humidade e temperatura de 50°C. Para este ensaio foram utilizadas 2 provetes.
--	--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

A parte B do projeto teve como objetivo o estudo da compatibilidade de uma nova tecnologia com corantes utilizados num sistema rápido de afinação de cor. Para tal, foram desenvolvidas novas formulações para bases brancas, partindo das matérias-primas usadas na formulação da tinta  $NT_1$ , tendo como padrão uma base branca convencional -  $B0$ .

Inicialmente, foi necessário formular a base branca sem isocianatos,  $B1$ . Após o fabrico desta, adicionaram-se as pastas corantes doseadas a partir de uma máquina tintométrica da qual, resultou a tinta  $B1_{cor}$ . As formulações dos produtos  $NT_1$ ,  $B1$  e  $B1_{cor}$  apresentam-se na tabela 5.

Tabela 5 – Composição geral da formulação dos produtos  $NT_1$ ,  $B1$  e  $B1_{cor}$ .

Formulação geral		Produtos		
Composição – $CI$	Tipo	$NT_1$	$B1$	$B1_{cor}$
		$CI - NT_1$	$CI - B1$	$CI - B1_{cor}$
Resinas	Poliéster	54,8 %	66,1%	0,75 ( $CI - B1$ ) + 0,25 Corantes
	Acrilato			
	Poliéster c/succinimida			
Pigmentos	$TiO_2$	39,3 %	17,0 %	
Aditivos		3,0 %	3,2 %	
Solventes		2,9 %	13,7 %	
<b>Total</b>		100,0 %	100,0 %	1,00
Composição - $CII$		$CII - NT_1$	$CII - B1$	$CII - B1_{cor}$
Catalisador		39,0 %	86,0 %	86,0 %
Solvente		61,0 %	14,0 %	14,0 %
Proporção de mistura		93,6 % $CI$	81,3 % $CI$	4 partes volume $CI$
		6,4 % $CII$	18,7 % $CII$	1 parte volume $CII$

Posteriormente, foram feitos ensaios de flutuação de cor segundo a norma NCIN 091 e, observado o aspeto de película, após aplicação.

Esta etapa envolveu várias tentativas de formulação até se obter um produto que apresentasse um desempenho satisfatório, de forma a ser comparado com o padrão convencional, designado por  $B0_{cor}$  que consiste numa tinta de acabamento composta por  $B0 + cor$ .







## 4. Resultados e discussão

---

Numa primeira fase, este estudo consistiu na avaliação dos revestimentos (Parte A), onde são demonstradas as características de cada tinta de acabamento e os desempenhos dos esquemas de pintura a nível de resistências mecânicas e químicas, como também, perante a submissão a ensaios de envelhecimento acelerado. Os dados obtidos foram utilizados para avaliar, de forma comparativa, os desempenhos dos diferentes revestimentos.

Numa segunda fase, foi desenvolvida uma nova formulação para uma base branca sem isocianatos (Parte B), que envolveu vários ensaios até se obter um resultado aceitável no teste de flutuação de cor.

### 4.1 Parte A: Avaliação dos revestimentos

Para os revestimentos em estudo, é de salientar que enquanto o estudo da nova tecnologia 1 ( $NT_1$ ), se baseou numa solução/formulação desenvolvida por um fornecedor, no caso da nova tecnologia 2 ( $NT_2$ ), a formulação foi desenvolvida ao longo do presente trabalho.

#### 4.1.1 Caracterização das tintas de acabamento

Tal como mencionado anteriormente no capítulo 3, para o caso da  $NT_2$  foi necessário fazer alguns ajustes na formulação e melhorar algumas características da película, o brilho e a opacidade. Inicialmente, a formulação de  $NT_2$  continha aditivos molhantes que visavam facilitar a molhagem e dispersão/moagem dos pigmentos no ligante. Contudo, quando adicionados, observou-se que eram incompatíveis com este sistema (formaram-se uma espécie de linhas brancas); outro aspeto que também se detetou foi o uso excessivo de solvente (20,6%) ao longo do fabrico, no qual pode ter influenciado o brilho do revestimento. De acordo com a figura 11 “inicial” observa-se que se obteve uma tinta com baixa opacidade para a aplicação de espessura húmida de 100  $\mu\text{m}$  de tinta, em que se nota a diferenciação de cor quando aplicado sobre o fundo preto da carta. Neste primeiro ensaio, também se observou baixo brilho, o qual não foi avaliado dada a pegajosidade da tinta provocada provavelmente pelo excesso de solvente (referido anteriormente).

Os ajustes feitos na formulação de  $NT_2$  foram os seguintes:

1º) Ajustou-se a formulação retirando os aditivos molhantes e diminuindo a quantidade de pigmento de 30 para 22%. Durante o fabrico não foi necessário o uso de tanta quantidade de



solvente e obteve-se uma película de revestimento mais brilhante: Brilho a  $20^\circ=72,7 UB$  e Brilho a  $60^\circ=87,1 UB$ .

2º) Dado que se obteve melhores resultados, aumentou-se a quantidade de pigmento para 27%, de forma a verificar se afetava muito o brilho, obteve-se: Brilho a  $20^\circ=62,62 UB$  e Brilho a  $60^\circ=86,3 UB$ .

Como se pode observar, não houve grande variação do brilho comparando o brilho a  $60^\circ$  nos dois ajustes, desta forma introduziu-se mais 2% de quantidade de pigmento, terminando assim o ajuste da formulação.

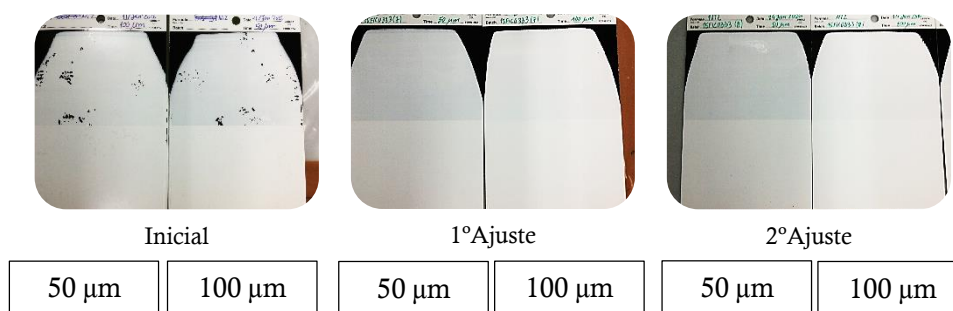


Figura 11 - Observação do aspeto e opacidade da película respetivo aos ajustes feitos à formulação de  $NT_2$ .

Após o fabrico e estabilização do componente 1 ( $CI$ ), seguiu-se a caracterização do mesmo. Na tabela 6, são apresentados os valores obtidos da caracterização efetuada ao componente 1 de cada tinta em estudo.

Tabela 6 - Caracterização do componente 1 de cada tinta.

Ensaio	$CI - T0$	$CI - NT_1$	$CI - NT_2$
Viscosidade <i>Stormer (UK)</i>	72,6	114,5	74,6
Massa volúmica ( $g/mL$ )	1,310	1,528	1,271
% Sólidos (em peso)	75	91	70

Pelos resultados obtidos de caracterização do  $CI$ , observa-se que estão de acordo com o esperado dado que, de uma maneira geral, quanto maior a percentagem de sólidos de uma tinta, esta apresenta maior massa volúmica e viscosidade.

Posteriormente, foram preparadas as misturas dos componentes  $CI$  e  $CII$  na proporção adequada. Na tabela 7, encontram-se os valores obtidos para a caracterização feita a essas misturas em termos de viscosidade com e sem diluição e de massa volúmica.

Tabela 7 – Caracterização das misturas correspondentes a  $T0$ ,  $NT_1$  e  $NT_2$ .

Ensaio	$T0$	$NT_1$	$NT_2$
Viscosidade <i>Ford4 (s) s/diluição</i>	54	115	106
Massa volúmica ( $g/mL$ )	1,250	1,433	1,263
Viscosidade <i>Ford4 (s) c/diluição</i>	25	40	29



Conforme a tabela 7, o valor apresentado de viscosidade referente à mistura  $NT_1$  com diluição, difere das restantes misturas. Isto deve-se ao facto de, para além deste produto partir de uma viscosidade mais elevada, terem sido usados diferentes critérios de diluição. Para as misturas  $T0$  e  $NT_2$  utilizou-se a mesma diluição (cerca de 10%) e para  $NT_1$  usou-se o valor de diluição recomendado pelo fornecedor (cerca de 5%). Relativamente aos valores obtidos de massa volúmica das misturas, a  $NT_1$  apresentou um valor superior comparativamente com as outras misturas, que se deve ao maior teor em sólidos.

Posteriormente, avaliaram-se as características das tintas de acabamento em estudo. De acordo com as normas ASTM D 1640, NP EN ISSO 2813 e ASTM D 4400, avaliou-se as características das tintas aplicadas sobre vidro em termos de secagem, brilho e escorridos, respetivamente. Pelo que, as características de opacidade e índices de brancura e amarelecimento foram avaliadas numa carta de contraste (como demonstrado anteriormente na figura 11), conforme as normas NCIN 169 e NCIN 086, na devida ordem. Os resultados apresentam-se na tabela 8.

Tabela 8 – Características das tintas de acabamento.

Ensaio		$T0$	$NT_1$	$NT_2$
Duração de mistura (h: min)		2:50	5:00	> 7:00
Escorridos s/diluição ( $\mu\text{m}$ )		75	75	75
Secagem (h: min)	Ao toque	0:40	0:25	0:14
	Superficial	0:45		0:28
	De endurecimento	]8:00; 16:00[	0:40	]8:00; 16:00[
	De profundidade			
Opacidade (%) – 50 $\mu\text{m}$		88,95	95,55	85,57
Opacidade (%) – 100 $\mu\text{m}$		95,18	98,18	93,95
Índice de brancura (IB) – 100 $\mu\text{m}$		84,80	87,60	88,25
Índice de amarelecimento (IA) – 100 $\mu\text{m}$		-1,12	1,74	-1,50
Brilho a 20°(UB)		85,7	80,8	71,0
Brilho a 60°(UB)		94,2	89,3	85,3

Segundo os dados obtidos, verifica-se que a  $NT_1$  e a  $NT_2$  apresentam melhores características, nos tempos de duração de mistura e secagens, quando comparados com o padrão,  $T0$ . Este facto demonstra a quebra expectável da relação entre tempo de secagem e duração da mistura, referida na secção 2.5.1. Em  $NT_1$ , obteve-se o dobro do tempo de duração de mistura e uma secagem muito rápida, apresentando-se o revestimento totalmente seco, ao fim de 40 minutos, isto deve-se ao facto do processo de reticulação da mistura ser mais rápido. Relativamente a  $NT_2$ , esta apresentou um tempo de duração de mistura mais longo do que a  $T0$ , superior a 7 horas, e atingiu uma secagem superficial em pouco tempo, 28 minutos. No

entanto, relativamente à secagem de endurecimento e de profundidade não se obtiveram valores que permitam distinguir esta tecnologia da  $T_0$ .

Através dos valores de opacidade obtidos para as espessuras de  $50 \mu\text{m}$  e  $100 \mu\text{m}$ , verifica-se que a tinta de acabamento  $NT_1$  com menor espessura de camada, conseguiu obter um valor de opacidade melhor (95,55%) quando comparado com  $T_0$  contendo o dobro da espessura (95,18%). Este facto está relacionado com diferenças na quantidade de pigmento usadas na formulação, pelo que  $NT_1$  (amostra do fornecedor) contém maior percentagem de pigmento do que as restantes tintas em estudo. Entre  $T_0$  e  $NT_2$ , não existem diferenças significativas nas opacidades pois contém percentagens de pigmentação semelhantes, dado que foi feita a adaptação da formulação de  $T_0$  para a  $NT_2$ .

Pela leitura obtida de índice de amarelecimento, consegue-se definir qual a tonalidade da tinta com o auxílio de um sistema CIELAB, ou seja, neste caso, como se trata de tintas de acabamento brancas, quando se obtém um valor de índice de amarelecimento negativo significa que o branco tem uma tonalidade mais azul e quando é positivo apresenta uma tonalidade mais amarela. Estas diferenças de tonalidades possivelmente devem-se aos grupos cromóforos (responsáveis pela cor) e aos auxocromos (que modificam e/ou reforçam a intensidade e a tonalidade da cor) presentes na estrutura química dos pigmentos. (Koleske, 1995)

Os índices de brancura e os índices de amarelecimento das tintas de acabamento para os valores de espessura  $100 \mu\text{m}$  foram determinados para uma opacidade da película diferente de 100% (cobertura total do substrato), como se pode observar na tabela 8, ou seja estes resultados são indicativos, sendo que as leituras sofrem influência do fundo do substrato.

Geralmente, quanto menor a percentagem de pigmento de uma tinta maior é o valor de brilho (proveniente do ligante), a  $T_0$  apresenta um valor de brilho superior comparativamente com as restantes tintas. Este facto faz sentido em relação a  $NT_1$ , visto que  $T_0$  contém menor percentagem de pigmento, porém  $NT_2$  tendo a mesma percentagem de pigmentação que  $T_0$  esperava-se obter um valor de brilho próximo, pelo que não se verifica. De acordo com o referido na revisão bibliográfica na secção 2.1.3, o brilho também pode depender do tipo e das características das resinas utilizadas para a formulação das tintas, o que possivelmente pode justificar a diferença de brilho obtida entre  $NT_2$  e  $T_0$ . Apesar disso, todas as tintas em estudo apresentaram alto brilho, uma vez que, quando os valores lidos a  $60^\circ$  são superiores a  $70 UB$  considera-se que têm alto brilho. (BYK-Gardner, 2012)





#### 4.1.2 Desempenho dos revestimentos

De seguida, avaliou-se os desempenhos dos revestimentos em termos de resistências mecânicas e químicas.

Começou-se por avaliar de forma comparativa, os esquemas de pintura *E0* e *E1* e, posteriormente *E0'*, *E2* e *E3*, tal como descrito no capítulo 3.

Nos esquemas de pintura *E2* e *E3*, observou-se, após aplicação, alguns defeitos na película de tinta tais como aspeto de casca de laranja e alguma pegajosidade. Estes defeitos podem de algum modo interferir na avaliação dos desempenhos.

A razão pelo qual se preparou o esquema de pintura *E3* contendo um primário de PU convencional (que contém isocianatos) foi devido ao facto da nova tecnologia 2, *NT<sub>2</sub>*, poder reagir com a amina livre do primário epóxi e, conseqüentemente, afetar o desempenho da tinta de acabamento quando exposta a ensaios de envelhecimento acelerado de QUVs. Sendo, portanto, uma “precaução” de modo a prevenir os eventuais problemas associados ao uso de um primário epóxi na avaliação de *NT<sub>2</sub>*, de outra forma não teria sido utilizada.

Os ensaios para a avaliação do desempenho dos esquemas de pintura foram efetuados 7 dias após a aplicação, nas condições ambiente em laboratório. Na tabela 9 podem visualizar-se os resultados obtidos.

Tabela 9 – Resultados obtidos para o desempenho dos esquemas de pintura.

Ensaio	<i>E0</i>	<i>E1</i>	<i>E0'</i>	<i>E2</i>	<i>E3</i>
Resistência MEK (ciclos)*	>150	>150	>150	>150	>150
Flexibilidade (polegadas)	<1/8	<1/8	<1/8	<1/8	<1/8
Dureza pendular (s)	151	104	116	91	115
Resistência ao impacto (Kg – cm)	10	27	20	5	4
Resistência à riscagem (Kg)	3,55	3,00	3,55	3,25	2,00
Aderência quadrícula	0	0	0	0	0-1

\*Um ciclo é um movimento de vai e vem sobre a mesma zona da película.

De acordo com os resultados experimentais obtidos, verifica-se que a resistência química ao MEK (Metiletilacetona), e a flexibilidade são iguais para todos os esquemas de pintura estudados. As tintas de acabamento apresentam resistência ao MEK superior a 150 ciclos e boa flexibilidade, isto é, ao dobrar o provete usando um mandril cónico a um valor de 1/8 polegadas, não se observou qualquer fissuração na película de revestimento. Desta forma, considera-se que os esquemas contêm um valor de flexibilidade máxima inferior a 1/8 polegadas.

Como é possível observar, os esquemas convencionais foram os que obtiveram melhor desempenho a nível de dureza pendular (valor correspondente ao tempo de oscilação de um pêndulo sobre a película de revestimento) e de resistência à riscagem (em que o valor corresponde ao peso mínimo em que se deteta perfuração do revestimento até ao substrato). Porém, é de notar que existe uma diferença significativa entre os valores obtidos pelos esquemas convencionais,  $E0$  e  $E0'$ , referentes aos ensaios de dureza pendular e resistência ao impacto. Esta diferença, usualmente, pode dever-se a diferentes valores de espessura de camada utilizados. No entanto, verifica-se através da tabela B.2 do Apêndice B, que os valores de espessura referentes a estes ensaios não influenciam os resultados, já que apresentam praticamente a mesma espessura. Devido ao facto destes esquemas terem sido aplicados em dias diferentes, a variação entre os valores poderá estar associada às condições de temperatura e humidade durante o tempo de cura e/ou a diferentes tempos de aplicação após preparação da mistura. Em situações deste tipo, e uma vez que a cura total de um esquema é superior aos 7 dias definidos para a realização destes ensaios, deveria ter-se avaliado os esquemas com outros tempos de cura (por exemplo 1 mês) para se verificar se estes não se aproximariam. Caso não acontecesse, seria necessário repetir os ensaios despistando fatores que pudessem estar a influenciar estes valores. Por razões de tempo, este estudo não foi realizado.

Pela comparação dos resultados obtidos entre os esquemas  $E0$  e  $E1$ , verifica-se que  $E1$  apenas apresenta melhor desempenho relativamente à resistência ao impacto. Este atingiu uma resistência de  $27\text{ Kg-cm}$ , mais do dobro da obtida por  $E0$ , o que poderá indicar que  $E1$  é um revestimento mais flexível e/ou que tem maior capacidade de dissipação de energia através de movimentos de rotação dos grupos éster do acrilato utilizado na nova tecnologia 1. Por conseguinte, a fissuração ou destacamento da película de tinta é minimizada.

Tendo em conta que, normalmente, quando se obtém uma maior dureza do revestimento, a resistência à riscagem também é maior e, por conseguinte, a resistência ao impacto é menor, é possível afirmar, comparando os valores de desempenho dos esquemas de pintura  $E0$  e  $E1$ , que estes estão de acordo com o esperado. O mesmo caso não se verifica quando se compara  $E0'$  com  $E2$  e  $E3$ , já o esquema  $E0'$  apresenta um valor de resistência ao impacto superior.

Os esquemas  $E2$  e  $E3$ , no geral, apresentam valores de desempenho inferiores quando comparados com o padrão  $E0'$ . No entanto, estes demonstram diferentes comportamentos, o  $E2$  obteve um valor de resistência à riscagem mais próximo do convencional e o  $E3$  apresenta um valor de dureza praticamente igual ao do resultado obtido pelo esquema convencional. De modo, a verificar se os primários utilizados em cada esquema interferem de forma positiva ou negativa no desempenho do revestimento, isto é, se a interação, provavelmente química, entre



o primário e a tinta de acabamento poder estar a influenciar de algum modo o desempenho final do esquema, fez-se um ensaio complementar onde foram avaliados alguns desempenhos das tintas de acabamento. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 10.

Tabela 10 - Desempenho das tintas de acabamento.

Ensaio	Tempo após aplicação	Revestimentos	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Resultado
Resistência ao impacto ( $\text{Kg} - \text{cm}$ )	3 Meses	$T_0$	48	5
		$NT_1$	46	13
	7 Dias	$T_0'$	42	6
		$NT_2$	48	11
Resistência à riscagem ( $\text{Kg}$ )	3 Meses	$T_0$	32	1,00
		$NT_1$	36	1,30
	7 Dias	$T_0'$	47	1,20
		$NT_2$	40	2,00
Aderência quadrícula	3 Meses	$T_0$	32	5
		$NT_1$	36	5
	7 Dias	$T_0'$	47	4
		$NT_2$	40	0

Através dos dados obtidos, verifica-se que as tintas de acabamento  $T_0$ ,  $NT_1$  e  $T_0'$  obtiveram piores desempenhos de resistência ao impacto, resistência à riscagem e aderência do que quando constituintes num esquema de pintura, o que é expectável, dado que se tem uma espessura de camada inferior e não contém a camada de primário. Pelo contrário, no caso da  $NT_2$  obteve um resultado superior de resistência ao impacto e resultados semelhantes nos restantes desempenhos obtidos relativamente aos resultados para os esquemas de pintura  $E_2$  e  $E_3$ , apresentados na tabela 9. Consequentemente, é possível afirmar que, a interação entre o primário epóxi e as tintas de acabamento  $T_0$ ,  $NT_1$  e  $T_0'$  favorece o desempenho final dos esquemas. Porém, no caso da  $NT_2$  a interação entre o primário epóxi ou o primário de PU respetivamente, tem um efeito negativo já que a resistência dos esquemas ao impacto diminui. Tal poderá dever-se à dificuldade da tinta aderir ao primário.

Relativamente à aderência, de acordo com os resultados obtidos na tabela 9, todos os esquemas de pintura apresentaram aderência máxima, "0", à exceção do esquema  $E_3$  que demonstrou algum destacamento da película da tinta de acabamento sobre o primário, quando executado o ensaio. Contudo deve referir-se que, quando se efetuou o primeiro ensaio de aderência em  $E_1$ , observou-se destacamento total da película de  $NT_1$  sobre o primário e verificou-se o mesmo comportamento em mais dois provetes, que foram aplicados no mesmo dia, por isso, fez-se um segundo ensaio de aderência num provete aplicado num dia diferente e, verificou-se aderência máxima, como demonstrado na figura 12. Ambos os ensaios tiveram o mesmo tempo de cura (7 dias).

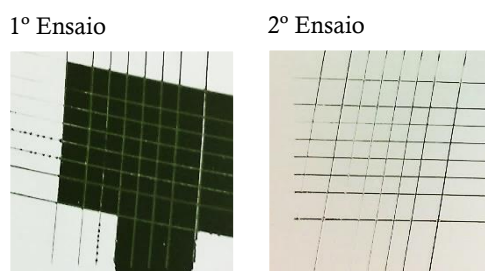


Figura 12 - Ensaio de aderência quadrícula feitos a E1.

De modo a confirmar o que provocou o problema de aderência no 1º ensaio, entre a interface tinta de acabamento e primário, efetuou-se um teste de aderências a  $NT_1$  tendo como suspeita os tempos de repintura, isto é, tempo ao fim do qual a tinta de acabamento pode ser aplicada sobre o primário. Para isso, procedeu-se da seguinte forma: aplicou-se o primário em 4 chapas e repintou-se com o  $NT_1$  passado 6 a 8, 16 a 24, 48 e 72 horas. O ensaio de aderência quadrícula foi feito após 24 horas e 7 dias da repintura. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 11 e as respetivas imagens na figura 13.

Tabela 11 - Valores obtidos dos ensaios de aderência quadrícula ao revestimento  $NT_1$  para diferentes tempos de repintura.

Nº de ensaio	Tempo de repintura (h)	Aderência quadrícula (24 h)	Aderência quadrícula (7 dias)
1	6-8	0	0
2	16-24	1-2	0
3	48	1-2	0
4	72	1	0

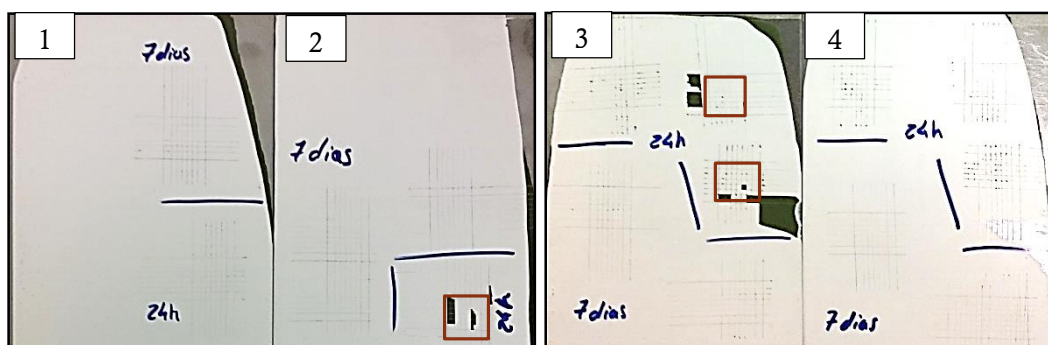


Figura 13 - Ensaio de aderência de  $NT_1$ .

Feito o ensaio de aderência passado 24 horas de cura, observou-se destacamento de  $NT_1$  sobre o primário nos ensaios 2 e 3, figura 13. Porém, o destacamento no ensaio 3 ocorreu praticamente fora do corte (quadrado vermelho) executado para avaliar a aderência, ou seja, em nenhuma das situações houve aderência mínima.



De acordo com os ensaios de aderência efetuados após 7 dias de cura, em que os resultados são os mais relevantes e é normalmente o tempo recomendado, observou-se em todos os provetes aderência máxima, o que leva a concluir que o problema representado na figura 12 não está associado a diferentes tempos de repintura. Desta forma, não foi possível determinar a razão exata que provocou o sucedido no 1º ensaio da figura 12, apenas se pode afirmar que a aderência poderá ser uma possível fragilidade demonstrada por esta nova tecnologia.

#### 4.1.2.1 Ensaios de envelhecimento acelerado

Ainda para a avaliação do desempenho dos esquemas de pintura, estes foram expostos em caixa de humidade, nevoeiro salino e câmaras QUVs, para avaliar a resistência à intempérie quando submetidos a ambientes agressivos.

No que concerne aos ensaios de caixa de humidade e nevoeiro salino, pretende-se avaliar a fragilidade na interface do primário/tinta de acabamento. Os esquemas de pintura foram avaliados em termos de corrosão generalizada (ISO 4628-3), empolamento generalizado (ISO 4628-2), delaminação e corrosão no corte (ISO 4628-8), ao longo do tempo de exposição. De forma a compreender os resultados de alguns destes parâmetros segue uma pequena explicação:

- ✓ Ri: Grau de corrosão, este pode ser classificado de 0 a 5, por exemplo é atribuído o grau Ri0 quando nenhuma área do provete se apresenta corroída; caso se tenha Ri5 significa que 40 a 50% da área do provete se apresenta corroída.
- ✓ N(Sx): Grau de empolamento, em que N é a densidade ou quantidade e “Sx” é a dimensão x. Por vezes, a área do provete examinada exhibe empolamentos de várias dimensões, quando isso acontece, são referidos os dois tipos de empolamento.

As classificações foram atribuídas a ambos os parâmetros com base em padrões visuais.

- ✓ O grau de delaminação e a corrosão à volta do corte determinam-se através da medição e cálculo ou pelo uso de padrões visuais, sendo os valores apresentados em milímetros.

##### 4.1.2.1.1 Caixa de humidade

De acordo com os resultados obtidos nos esquemas de pintura E0 e E1 ao longo do tempo de exposição, apresentados na tabela C.1 do Apêndice C, observa-se que na avaliação realizada às 170 horas, surgiu em E0 uma densidade considerável de empolamento generalizado, em toda a zona central do provete, o que não era expectável. Comparativamente

com o esquema *E1*, este teve um empolamento muito localizado e em menor quantidade. Na figura 14, pode-se verificar o empolamento, porém, na imagem correspondente a *E0* apenas se consegue observar na zona acima do corte (assinalado a vermelho) visto que, por se tratar de uma tinta de acabamento com alto brilho, só se consegue observar o empolamento na zona em que refletiu a luz, proveniente de uma lâmpada. No caso do esquema *E1* a “faixa horizontal” é apenas reflexão da luz.

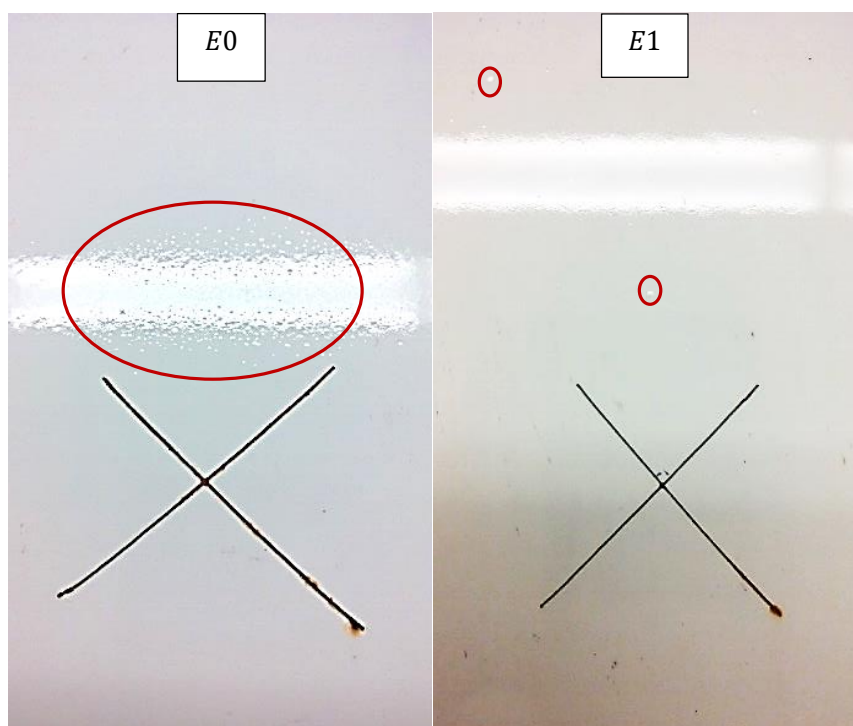


Figura 14 - Observação dos provetes *E0* e *E1* após 170 horas de exposição em caixa de humidade.

Ao longo do tempo deste ensaio, não se detetou outro tipo de anomalia, estando os resultados finais após 480 horas de exposição apresentados na tabela 12.

Tabela 12 – Observações dos provetes *E0* e *E1* após finalizado o ensaio de caixa de humidade (480h).

		Corrosão generalizada	Corrosão no corte (mm)	Empolamento generalizado	Delaminação no corte (mm)
<b>E0</b>	P1	Ri0	0,5	3(S3)	0,5
	P2				
<b>E1</b>	P1		V*	1(S5)+2(S2)	1,5
	P2				

V\*- Vestígios

Como se pode observar, não ocorreu corrosão generalizada em nenhum dos esquemas, como esperado. Caso surgisse, apontava uma grande desvantagem. Relativamente ao empolamento generalizado, obteve-se uma quantidade de empolamento superior em *E0*, mas



em *E1* obtiveram-se bolhas com dimensões maiores. Em relação ao corte, *E0* apresentou piores resultados de corrosão e *E1* piores resultados de delaminação.

Através desta avaliação, pode-se afirmar que o esquema *E1* apresenta um desempenho semelhante ao do esquema convencional no que diz respeito à exposição em caixa de humidade, exceto no surgimento de empolamento generalizado, como se pode observar na figura 15. É de notar que realmente o que mais diferencia o desempenho entre estes dois esquemas é a quantidade de empolamento que *E0* demonstra e que não era expectável.

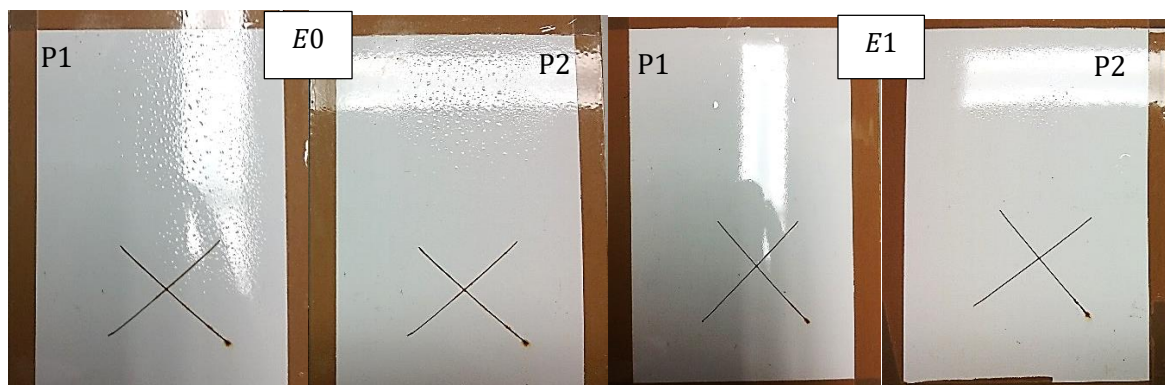


Figura 15 - Observação final de *E0* e *E1* após 480 h em caixa de humidade.

Posteriormente, foram feitos ensaios de caixa de humidade aos esquemas *E0'*, *E2* e *E3*, os registos das avaliações efetuadas ao longo do tempo estão apresentados na tabela C.2 do Apêndice C, estando os resultados finais obtidos após 480 horas de exposição na tabela 13.

Tabela 13 - Observações dos provetes *E0'*, *E2* e *E3* após finalizado o ensaio de caixa de humidade (480h).

		Corrosão generalizada	Corrosão no corte (mm)	Empolamento generalizado	Delaminação no corte (mm)
<b><i>E0'</i></b>	P1	Ri0	No corte	0	0
	P2				6
<b><i>E2</i></b>	P1			3(S5)	3
	P2				1
<b><i>E3</i></b>	P1		0,5 c/esc.	2(S1)	1
	P2				

c/esc. – com escorridos de corrosão

Através da comparação dos resultados entre os esquemas, observa-se que logo após 48 horas de exposição, surgiu empolamento no esquema *E3*, porém, não houve variação deste parâmetro a partir das 120 horas até ao final do ensaio (480 h). Pelo contrário, *E2* apresentou um empolamento que foi aumentando em densidade e dimensão ao longo do tempo de exposição. Após terminado o ensaio, como é possível observar pela tabela 13, o esquema convencional obteve melhor desempenho em todos os parâmetros de avaliação do que *E2* e *E3*.

O esquema *E2* obteve pior resultado de empolamento generalizado e delaminação no corte, e o *E3* demonstrou pior resistência à corrosão no corte, quando comparados com o padrão. A diferença entre os resultados obtidos por estes dois esquemas deve-se às diferentes interações entre a tinta de acabamento e o primário respetivo responsáveis por uma menor aderência, tal como se verificou anteriormente no caso dos testes de desempenho das tintas de acabamento, discutido na seção 4.1.2.

Na figura 16, pode-se observar o aspeto dos provetes após finalizado o ensaio.

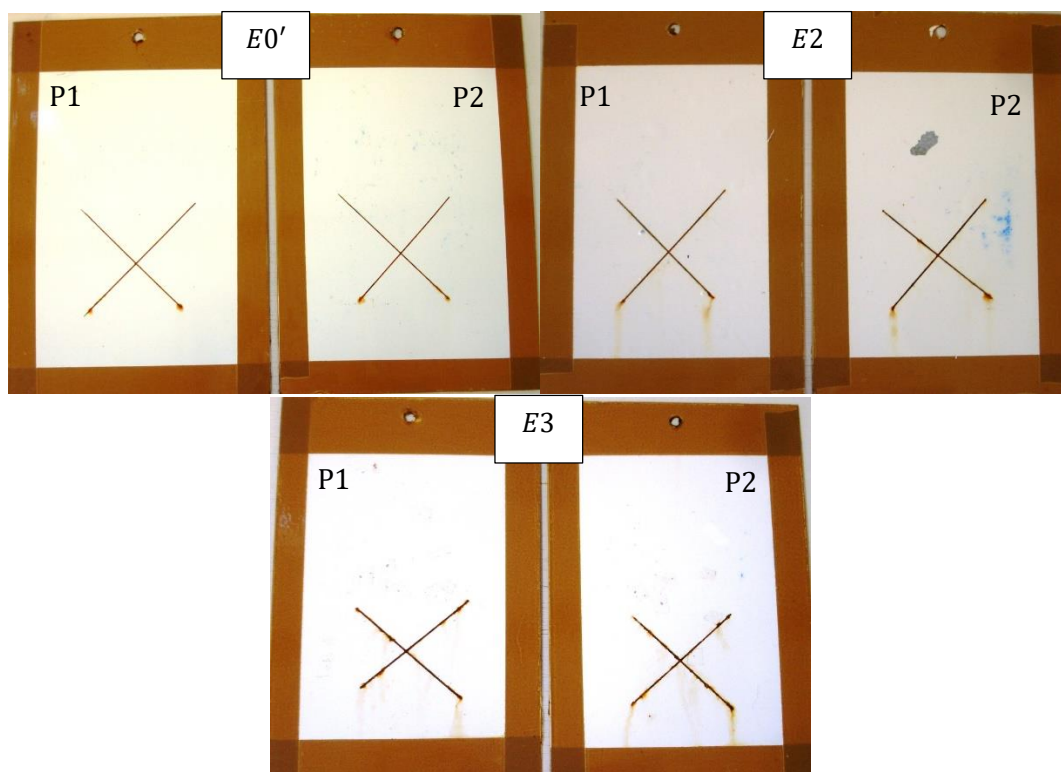


Figura 16 - Observação final de *E0'*, *E2* e *E3*, após 480 h em caixa de humidade.

É de salientar que, neste ensaio de caixa de humidade, *E0'* demonstrou uma maior impermeabilidade à água quando comparado com o desempenho de *E0* no ensaio anterior, ou seja, mais uma vez estes esquemas demonstraram que a diferença entre ambos provavelmente está relacionada com o grau de reticulação. Dado que se obtiveram resultados muito diferentes para os dois esquemas convencionais, estes são inconclusivos, pelo que seria recomendável repetir estes ensaios.

#### 4.1.2.1.2 Nevoeiro salino

Para os ensaios de nevoeiro salino, pretende-se essencialmente avaliar o empolamento e corrosão dos revestimentos em estudo. Os registos das avaliações efetuadas aos provetes,





periodicamente, estão apresentados nas tabelas C.3 e C.4 do Apêndice C, e os resultados finais (após 720 h) nas tabelas 14 e 15.

Para o primeiro caso, comparando *E0* com *E1*, relativamente à delaminação, a partir das 240 h de exposição, *E0* mostra uma maior extensão do que *E1*, porém esta aumenta ligeiramente no esquema convencional e de forma acentuada no *E1* até ao final do ensaio, ao fim de 720 horas apresentou pior desempenho na delaminação no corte. Pelos resultados obtidos, a nível de corrosão, não se obteve uma diferença significativa no corte entre os dois esquemas, todavia, observaram-se vestígios de corrosão generalizada no provete P1 do esquema *E1* às 720 horas.

No que respeita o empolamento, este surgiu na aresta dos provetes em ambos os esquemas a partir das 480 horas de exposição, não havendo uma alteração significativa no restante tempo do ensaio. Pelos resultados obtidos apresentados na tabela 14, observa-se que ambos os provetes de cada esquema de pintura apresentam diferentes tipos de empolamento, em que este se localiza junto da aresta dos provetes, exceto no provete 1 do esquema *E0* em que não ocorreu empolamento. Uma das explicações possíveis para o esquema convencional ter apresentado num dos provetes empolamento generalizado e noutro não, poderia estar relacionado com as espessuras das camadas do esquema de pintura, contudo, consoante a tabela B.1 do Apêndice B, verifica-se que não existe uma diferença significativa nas espessuras, pois o P2 contém mais 1,8 % de espessura total que o P1.

É de notar que para o mesmo esquema *E1*, o provete 1 no geral demonstrou um desempenho diferente do provete 2, o que possivelmente deve-se ao facto do P1 ter menos 17 % de espessura de tinta de acabamento e/ou a diferentes graus de reticulação.

Tabela 14 – Resultados da avaliação dos provetes *E0* e *E1* ao fim de 720 h de exposição em nevoeiro salino.

		Corrosão generalizada	Corrosão no corte (mm)	Empolamento generalizado	Delaminação no corte (mm)
<b><i>E0</i></b>	P1		2	0	
	P2	Ri0	1,75	1(S4) a	10
<b><i>E1</i></b>	P1	V*	1	1(S5)+2(S2) a	16
	P2	Ri0	1,75	1(S4) a	11,5

“a”- localizado na aresta do provete.

O aspeto final dos provetes após finalizado o ensaio de nevoeiro salino encontram-se na figura 17.

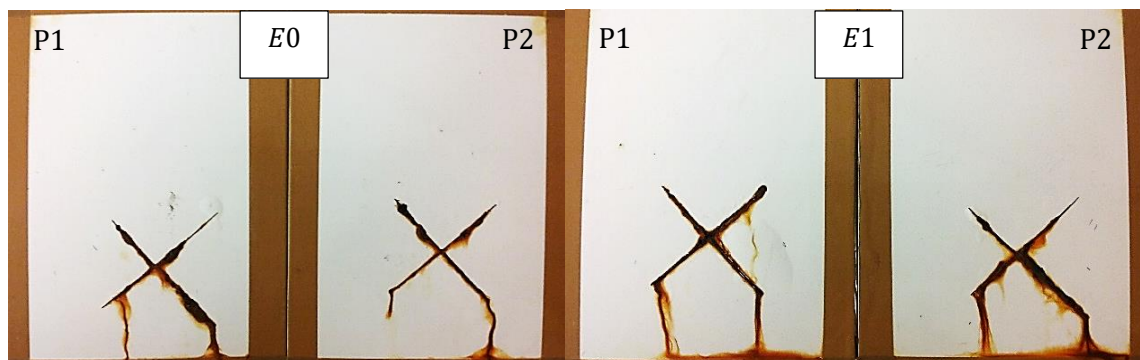


Figura 17 – Observação final de *E0* e *E1* ao fim de 720 h em Nevoeiro salino.

Relativamente ao desempenho dos provetes revestidos com  $NT_2$ , *E2* e *E3*, comparando *E0'*, verifica-se que não houve empolamento generalizado e não surgiu corrosão generalizada, exceto num dos provetes do esquema *E3*. Neste caso foi detetada evidência de corrosão a partir das 480 h de exposição em nevoeiro salino.

Detetou-se logo após a primeira avaliação (efetuada às 120 h), corrosão e delaminação no corte em todos os esquemas, sendo que, para o primeiro parâmetro de avaliação mencionado, obteve-se um comportamento semelhante em todos os esquemas ao longo do ensaio e, para o segundo, o esquema *E2* apresentou uma maior resistência à delaminação quando comparado com *E0'*, enquanto que *E3* mostrou um desempenho idêntico ao padrão. Os resultados e as observações dos provetes ao fim de 720 h de exposição estão apresentados na tabela 15 e figura 18, respetivamente.

Tabela 15 - Resultados da avaliação dos provetes *E0'*, *E2* e *E3* ao fim de 720 h de exposição em nevoeiro salino.

		Corrosão generalizada	Corrosão no corte (mm)	Empolamento generalizado	Delaminação no corte (mm)	
<b><i>E0'</i></b>	P1	Ri0	2	0	6	
	P2				9	
<b><i>E2</i></b>	P1		2,25 c/esc.		3,5	
	P2				7	
<b><i>E3</i></b>	P1		V*		1,75 c/esc.	5
	P2		Ri0		2,25 c/esc.	9

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que *E2* apenas apresentou melhor desempenho relativamente à delaminação no corte num dos provetes, sendo que nos restantes parâmetros de avaliação apresenta um comportamento semelhante a *E0'*.

Em relação ao esquema *E3*, houve vestígios de corrosão generalizada num dos provetes, porém, este também apresenta um comportamento semelhante ao esquema convencional nas restantes avaliações efetuadas.



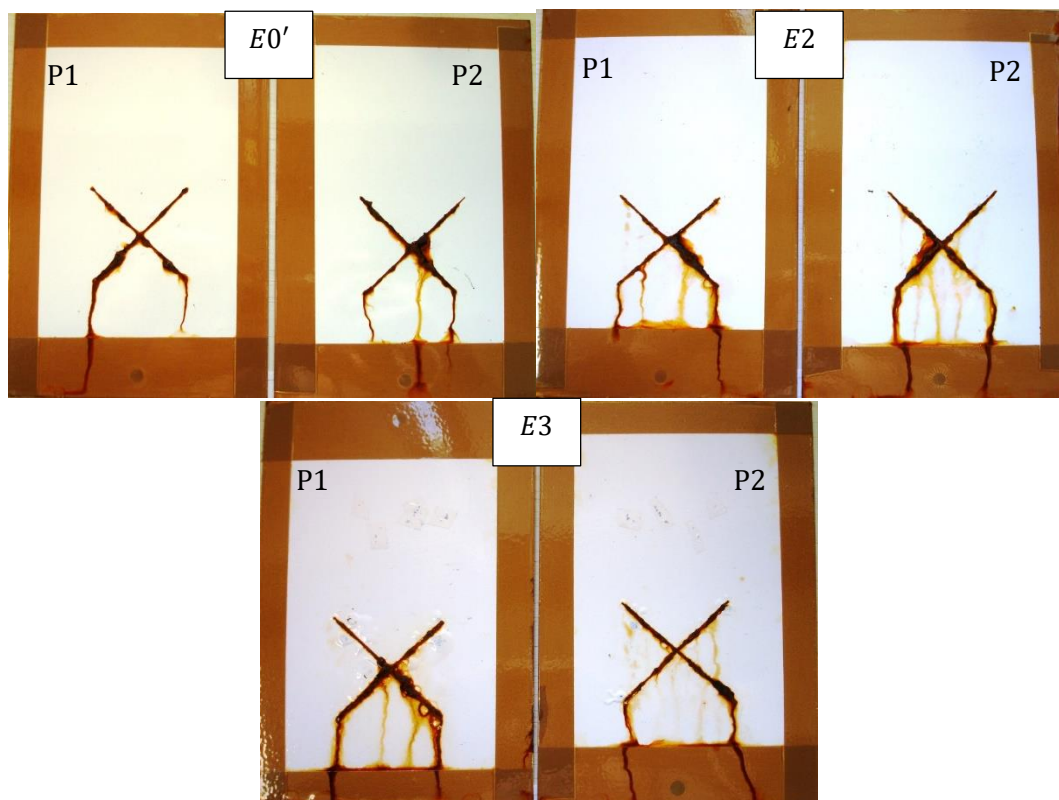


Figura 18 - Observação final de E0', E2 e E3 ao fim de 720 h em Nevoeiro salino.

Os resultados finais obtidos após os ensaios em caixa de humidade e em nevoeiro salino, devem-se maioritariamente à adesão entre as camadas dos esquemas de pintura que por sua vez depende da composição das tintas e do respetivo grau de reticulação. Estes determinam quer a permeabilidade do revestimento à água e, eventualmente a sua resistência à hidrólise. Adicionalmente, admitindo a ocorrência de penetração de humidade através do revestimento, poder-se-á formar uma camada de água entre o primário e o revestimento ou entre o esquema e o substrato. Tal camada, pode após algum tempo, potenciar o empolamento, a delaminação e até mesmo o processo de corrosão. Porém, deve-se salientar que nos ensaios de caixa de humidade, os esquemas apenas apresentaram corrosão no corte e não generalizada, portanto demonstraram boas resistências à corrosão até às 480 horas de exposição perante 100% de humidade relativa. Nos ensaios de nevoeiro salino, após 720 horas de exposição, os esquemas também demonstraram boas resistências à corrosão, visto que se obteve apenas vestígios em alguns provetes (que corresponde a uma área corroída inferior a 0,05% do provete). Relativamente à corrosão no corte, obtiveram-se resultados piores do que nos ensaios de caixa de humidade devido ao ambiente de maior agressividade em nevoeiro salino.

Para além destes ensaios, seria interessante fazer estudos de molhabilidade e de SEM (Microscopia Eletrónica de Varrimento) na secção transversal para avaliar a adesão entre camadas.

## 4.1.2.1.3 QUVA e QUVB

Com estes ensaios pretende-se simular a degradação causada pela radiação UV presente na radiação solar, utilizando lâmpadas fluorescentes UVA (340 nm) e UVB (313 nm). O objetivo é mostrar com base nos resultados obtidos, a influência destas radiações nas propriedades das tintas de acabamento, especificamente no que diz respeito ao brilho, índice de amarelecimento e de brancura.

Os resultados das medições de brilho efetuadas a *E0* e *E1*, após exposição à radiação UVB e UVA, estão representados graficamente na figura 19.

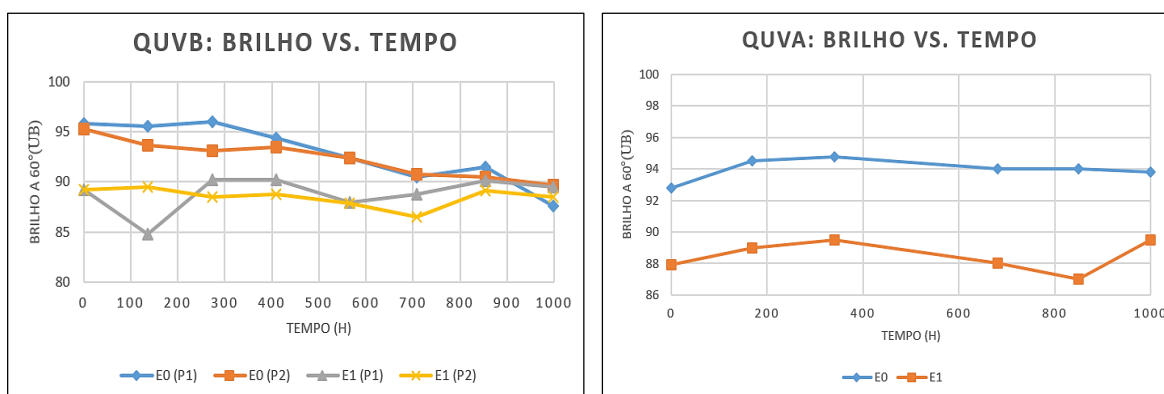


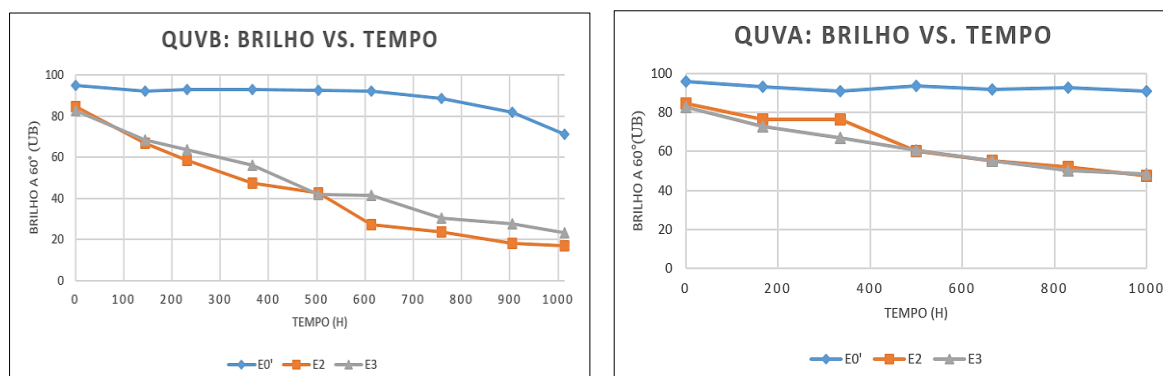
Figura 19 - Representação gráfica das medições de brilho das películas de *E0* e *E1*, ao longo dos ensaios QUVB e QUVA.

Pelos resultados observados no gráfico QUVB da figura 19, os quais se referem à variação de brilho, é possível afirmar que *E1*, apesar de partir de um valor inicial de brilho inferior ao do esquema convencional *E0*, apresenta uma resistência à radiação UVB ligeiramente superior, ou seja, melhor retenção de brilho, visto que este não sofre variação ao longo do ensaio, ao contrário de *E0*, em que se observa um decréscimo ligeiro. Relativamente ao ensaio QUVA, o esquema *E1* não sofreu praticamente variação, tal como o *E0* ao longo do tempo. Portanto, neste caso, apresentam ambos uma resistência semelhante à radiação UVA.

Nas tabelas C.5 e C.7 do Apêndice C, estão representados os resultados obtidos de índice de amarelecimento e de brancura para os mesmos esquemas, ao longo do ensaio QUVA e QUVB, respetivamente. Analisando estes resultados, observa-se diferenças ligeiras ao longo do tempo de exposição, sendo visível um elevado valor de índice de amarelecimento de *E1* logo desde o início, porém, no geral, não sofre uma evolução acentuada ao longo dos ensaios. As oscilações menos previsíveis dos valores obtidos ao longo do tempo, devem-se ao facto das leituras não serem efetuadas exatamente no mesmo “ponto”. Contudo, é possível afirmar que, os valores destes parâmetros estão de acordo com o esperado, dado que, geralmente quando o índice de amarelecimento aumenta, o índice de brancura diminui e, vice-versa.



Os resultados das medições de brilho efetuadas a  $E0'$ ,  $E2$  e  $E3$ , após exposição à radiação UVB e UVA, estão representados graficamente na figura 20.



**Figura 20 - Representação gráfica das medições de brilho das películas de  $E0'$ ,  $E2$  e  $E3$ , ao longo dos ensaios QUVB e QUVA.**

Através da figura 20, pode-se observar que houve um decréscimo acentuado do brilho dos esquemas que contêm a tinta de acabamento  $NT_2$ , comparativamente com o esquema convencional. Esta descida acentuada do brilho para os esquemas contendo  $NT_2$ , ao longo do tempo, deve-se possivelmente ao tipo e às características das resinas utilizadas na sua formulação. Além disso, nestes ensaios também existe durante o seu ciclo de exposição, condensação de humidade, o que também poderá ter contribuído para a aceleração da degradação do ligante à superfície do revestimento do  $E2$  e  $E3$ , tendo em conta os desempenhos destes esquemas nos ensaios anteriores de caixa de humidade e de nevoeiro salino.

A superfície destes esquemas de pintura deveria também de ser avaliada por SEM e/ou Microscopia de Força Atómica (AFM) para avaliar a rugosidade e eventualmente presença de poros, por exemplo.

Comparando o desempenho do esquema  $E3$  com o  $E2$ , não era expectável que tivesse um comportamento semelhante ao de  $E2$ , por conter um primário de PU, o que leva a afirmar que este primário possivelmente também não é o mais adequado para interagir com a  $NT_2$ .

No que concerne aos resultados obtidos de índice de amarelecimento e de brancura, apresentados nas tabelas C.6 e C.8 do Apêndice C, observa-se que não houve alterações significativas, ou seja, a informação mencionada anteriormente na secção 4.1.2.1 sobre o facto de existir uma probabilidade da amina livre do primário epóxi reagir com  $NT_2$ , e desta forma poder a afetar a cor da tinta de acabamento do esquema  $E2$  quando exposta aos ensaios de QUVs, tal facto praticamente não se verifica, sendo que não houve um crescimento acentuado do índice de amarelecimento perante as radiações UVB e UVA.

Todas as tintas de acabamento em estudo sofreram perda de brilho mais intensa e de forma mais rápida quando submetidas à radiação UVB do que no caso de exposição das mesmas

à radiação UVA, isto deve-se ao facto da radiação UVB ser mais agressiva, o que provoca uma degradação mais rápida da tinta.

## 4.2 Parte B: Novas formulações para bases brancas

Nesta secção estão apresentadas as tentativas levadas a cabo para formular uma base branca *NCO free* – B1, usando matérias-primas do sistema  $NT_1$ , com o intuito de o comparar com uma base branca convencional – B0.

Uma base é uma tinta que é desenvolvida para ser usada num sistema tintométrico, ou seja, é estudada para receber a adição de diferentes pastas corantes e, desta forma, obter produtos em diferentes cores. Neste caso, optou-se por pastas corantes mais críticas, de modo a detetar as dificuldades deste produto em estudo, isto é, para revelar os pontos fracos.

### 4.2.1 Formulação da base B1




Tendo em conta o objetivo deste estudo, avaliou-se a compatibilidade das bases com as pastas corantes através de ensaios de flutuação de cor, executando testes “*rub-out*” quando necessário (fricção do dedo sobre a película de tinta, fazendo uma cruz e uma bola, antes de atingir a secagem superficial), feitos à tinta resultante -  $B1_{cor}$ .

O produto  $B1_{cor}$  é a tinta colorida resultante da junção da base branca com pastas corantes. Para a obtenção deste produto, foi utilizado um grau de enchimento de 0,75% (volume) para o *CI* – B1 e 0,25% (volume) de corantes que foram doseados automaticamente a partir de uma máquina tintométrica. Posteriormente, efetuou-se a mistura com o *CII*.

A formulação da base B1 seguiu uma certa sequência experimental, como se pode observar na tabela 16. Inicialmente, na primeira formulação – ensaio 1, observou-se, após a junção da base com o corante e mistura com o componente II, uma flutuação de cor acentuada e formação de células de *Bénard*. Por esse motivo, no ensaio 2 alterou-se o aditivo molhante da formulação por outro porém, ao fim de uma hora e meia de moagem, não se atingiu o grau de dispersão pretendido. De seguida, prosseguiu-se com outras tentativas de formulação usando os aditivos molhantes C e D nos ensaio 3 e 4, respetivamente, através dos quais se obteve, produtos  $B1_{cor}$  com flutuação de cor ligeira.



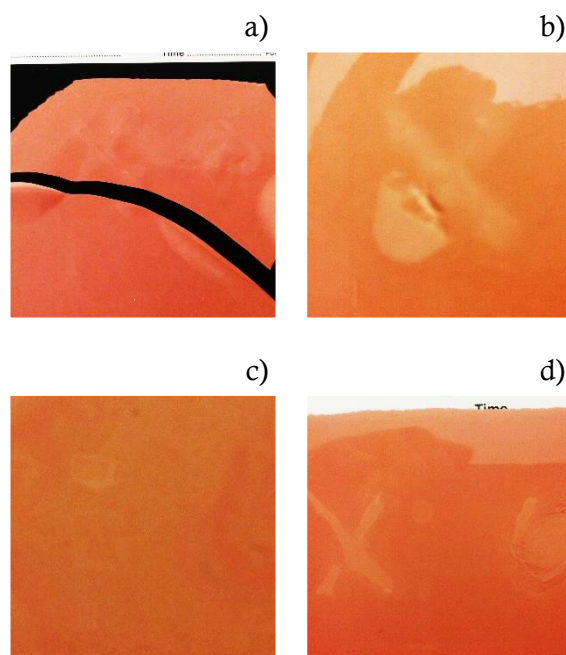
Tabela 16 - Ensaios efetuados para determinar a formulação que apresenta melhor compatibilidade com a cor escolhida.

Ensaio	CI – B1		B1 <sub>cor</sub>
	Diferença na formulação	Anomalias durante o fabrico	Flutuação de cor
Ensaio 1	Aditivo molhante A	-	 Acentuada
Ensaio 2	Aditivo molhante B	Não atingiu o grau de dispersão	-
Ensaio 3	Aditivo molhante C	-	 Ligeira
Ensaio 4	Aditivo molhante D	-	 Ligeira

É de notar que o B1<sub>cor</sub> correspondente ao ensaio 3 apresenta uma cor mais escura relativamente aos restantes ensaios, isto deve-se a uma dosificação errada dos corantes. Contudo, este facto não foi impeditivo da avaliação da flutuação de cor.

Embora o pretendido fosse ausência de flutuação de cor, decidiu-se prosseguir com estes ensaios para verificar se as tintas se mantinham estáveis e se realmente eram compatíveis com os corantes. Inicialmente após aplicação da tinta apresentada na imagem da figura 21 a), suspeitou-se que poderia ter ocorrido algum problema durante o fabrico, visto que, esta 10 minutos após aplicação apresentou fissuração da película seca. Por esse motivo fez-se um outro fabrico. Porém, quando a mistura foi aplicada, verificou-se que a tinta apresentava secagem superficial ao fim de 10 minutos, mas não se apresentava seca em profundidade. (figura 21 b)).

Para se despistar o ocorrido, repetiu-se a preparação do CII. Usando um novo CII, observou-se na película de tinta a formação de células de *Bénard*, muito compactas, como se verifica na figura 21 c). Assim, introduziu-se na mistura um aditivo de silicone recomendado para a inibição do surgimento das células de *Bénard*, tal como se pode observar na imagem d). Embora este aditivo tenha resolvido o problema do aparecimento das células de *Bénard*, a formulação utilizada no ensaio 3 foi descartada, pois obteve-se uma flutuação de cor muito acentuada.



**Figura 21 – Ensaios experimentais para verificar a existência de flutuação de cor, referentes à formulação - ensaio 3.**

Relativamente à formulação utilizada no ensaio 4, fez-se um curto teste de estabilidade, isto é, passado alguns dias do fabrico fez-se a mistura e aplicou-se a tinta  $B1_{cor}$  para ver se o aspeto da película de tinta se mantinha inalterado. Neste caso, a tinta não estava estável, visto que surgiu o aparecimento de células de *Bénard*, conforme ilustrado na imagem i) da figura 22 i). Tal como no teste anterior, adicionou-se o aditivo de silicone, o que resultou num revestimento com flutuação de cor ligeira e ausência das células de *Bénard* (figura 22 ii)).

Posteriormente, avaliou-se a estabilidade desta mistura contendo o aditivo e, observou-se alguma flutuação de cor no revestimento, um pouco acentuada, tal como ilustrado na figura 22 iii). Apesar destes resultados não serem os desejados, devido à limitação de tempo esta formulação (contendo o aditivo de silicone) foi utilizada para desenvolver a base, de modo a prosseguir com o estudo e avaliar o desempenho da tinta formulada,  $B1_{cor}$ .



**Figura 22 – Testes de estabilidade feitos à base afinada para uma cor (formulação - ensaio 4).**





Uma vez preparado a tinta  $B1_{cor}$  seguiu-se a sua avaliação como acabamento num esquema de pintura,  $E4$  ( $PE + B1_{cor}$ ), para posterior comparação com o acabamento convencional  $B0_{cor}$  do esquema  $E5$  ( $PE + B0_{cor}$ ).

Durante a cura dos esquemas de pintura, foram observados problemas na secagem do  $E4$  visto que o acabamento  $B1_{cor}$  demorou dias a secar superficialmente. Porém, quando foi aplicado  $B1_{cor}$  diretamente à chapa de ferro, por vezes, secava rapidamente. Testou-se se havia um período de indução a respeitar (intervalo de tempo mínimo necessário entre a preparação e a aplicação da tinta), aplicando  $B1_{cor}$  logo após mistura e de 5 em 5 minutos durante uma hora. Observou-se em cada um dos provetes, passado cerca de 4 horas, que a película do revestimento apenas apresentava secagem superficial (quando era previsível uma secagem superficial significativamente inferior, tal como ocorreu com a  $NT_1$ ), portanto o problema não estava relacionado com o período de indução. Para se verificar se na composição dos corantes haveria algum composto que consumisse/reagisse com o componente  $II$ , decidiu-se mudar a proporção de mistura de 4:1 para 3:1 (adicionando uma maior quantidade de catalisador). No entanto, quando aplicado  $B1_{cor}$ , não houve alteração significativa na secagem.

Posto isto, colocou-se a hipótese que existiria uma incompatibilidade do  $CI$  utilizado na preparação da base  $B1$  ( $CI - B1$ ) com as pastas corantes utilizadas, ou incompatibilidade do  $B1_{cor}$  com o primário. Assim, de modo a averiguar a primeira hipótese mencionada, avaliou-se a secagem da base branca sem conter as pastas corantes ( $B1$ ), após aplicação da base diretamente sobre ferro e sobre o primário (fazendo o devido ajuste na proporção de mistura, apresentado na tabela 5 do capítulo 3). Neste ensaio obteve-se secagem endurecimento em menos de 24 horas para os dois testes. Este facto pode ser uma indicação que o problema da secagem poderá estar relacionado com a incompatibilidade com as pastas corantes, embora a secagem endurecimento tenha apresentado um valor bastante superior ao espectável para esta tecnologia.

No entanto, de modo a compreender o que acontece na reticulação destas tintas quando aplicadas diretamente sobre o ferro e/ou sobre o primário, e identificar o que possa estar a interferir negativamente com a secagem, foram traçados espectros de FT-IR das matérias-primas do sistema e dos seguintes provetes:

- ✓ Provete 1: tinta branca ( $NT_1$ ) aplicada sobre ferro;
- ✓ Provete 2: base branca ( $B1$ ) (sem corantes) aplicada sobre primário epóxi ( $PE + B1$ );
- ✓ Provete 3:  $B1_{cor}$  aplicada diretamente sobre chapa de ferro – Caso em que o revestimento secou rapidamente;

- ✓ Provetes 4:  $B1_{cor}$  aplicada diretamente sobre ferro – Caso em que após 24h o revestimento apenas secou superficialmente;
- ✓ Provetes 5:  $B1_{cor}$  aplicada sobre primário epóxi ( $PE + B1_{cor}$ ) – Caso em que após 15 dias não se obteve secagem superficial;

Antes de apresentar a análise dos espectros, é necessário relembrar que a reação de adição de *Michael*, referida na secção 2.5.1 e representada na figura 7, envolve a formação de ligações simples ( $C - C$ ) e o consumo de ligações duplas ( $C = C$ ) do acrilato. Adicionalmente deve ser tido em consideração que os espectros são qualitativos e não quantitativos, e que não foram normalizados. Desta forma, a análise efetuada aos espectros é limitada, sendo por essa razão difícil retirar informação conclusiva. Contudo, é possível ter uma noção através da análise destes espectros do que poderá ter provocado o problema da secagem nos revestimentos.

Sucintamente, na tabela 17, estão as situações relevantes a analisar nos espectros das figuras 23 e 24, de forma a detetar o que influenciou a secagem nos diferentes casos através da existência de diferenças na reticulação destes revestimentos.

Tabela 17 – Situações a analisar em FT-IR.

Situações a analisar		Secou (S) / Não secou (NS)	
Situação a)	$(PE + B1)$	P2	S
	$(PE + B1_{cor})$	P5	NS
Situação b)	$B1_{cor}$	P3	S
	$B1_{cor}$	P4	NS

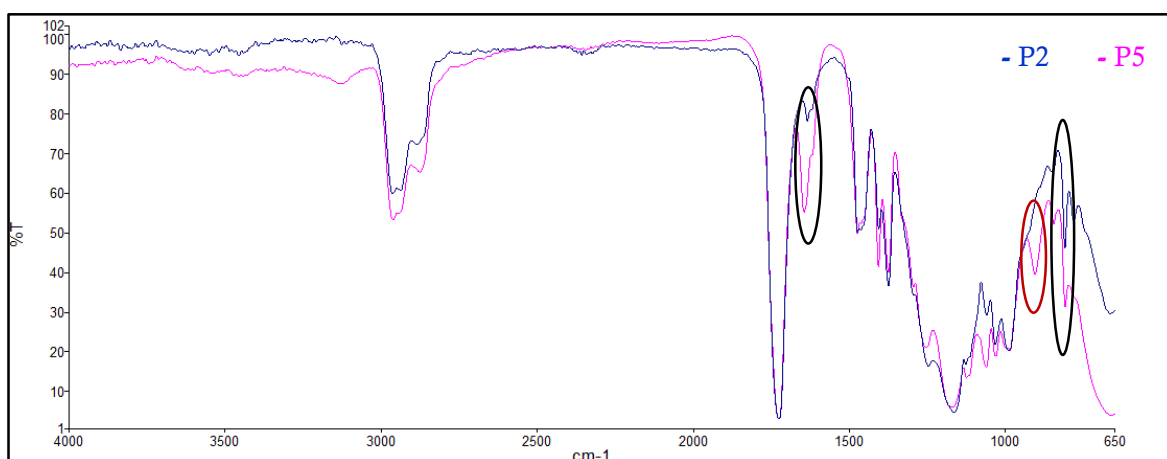


Figura 23 - Situação a): Espectro dos provetes 2 e 5.

Para a situação a), de acordo com a figura 23, detetou-se a presença da banda para a  $907\text{ cm}^{-1}$  no provete 5 (círculo a vermelho), associada a uma matéria-prima do primário epóxi, o



que revela deficiências nesta amostra quando comparada com o provete 2, em que praticamente não se deteta a banda. Uma das explicações possíveis para o sucedido no provete 5 é a possível migração de componentes do primário para a superfície.

Na restante análise feita ao espectro, observou-se uma banda no provete 5 aparentemente muito superior à do provete 2, respetiva à frequência de  $1649\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda pertence à gama de frequência  $1640\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação dupla entre átomos de carbono ( $C = C$ ). (Morrison & Boyd, 2005) Tendo em conta o que foi referido relativamente à reação, o produto final é formado através da quebra desta ligação dupla, ou seja, esta informação poderá indicar que quanto maior a quantidade de ligações duplas, menor é o grau de reticulação, o que consequentemente, influencia negativamente o tempo de secagem associado à evaporação do solvente do revestimento.

Na zona de frequência  $809\text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma ligeira diferença entre os comportamentos dos dois provetes, o que sugere que poderá estar relacionado com as duplas ligações do acrilato. (Brinkhuis et al., 2015) Este espectro não permite avaliar a intensidade do pico nesta frequência, para isso seria necessário fazer a normalização dos respetivos espectros para verificar. De facto, de acordo com o trabalho de Espeel et al., as vibrações de deformação à volta de  $814\text{ e }1409\text{ cm}^{-1}$  e de estiramento a  $1638\text{ e }1622\text{ cm}^{-1}$ , podem ser atribuídas à presença de ligações duplas do acrilato que não tenham sido consumidas (Espeel et al., 2013), deste modo o resultado de  $809$  discutido acima é concordante com a possível atribuição da banda à volta de  $814\text{ cm}^{-1}$ .

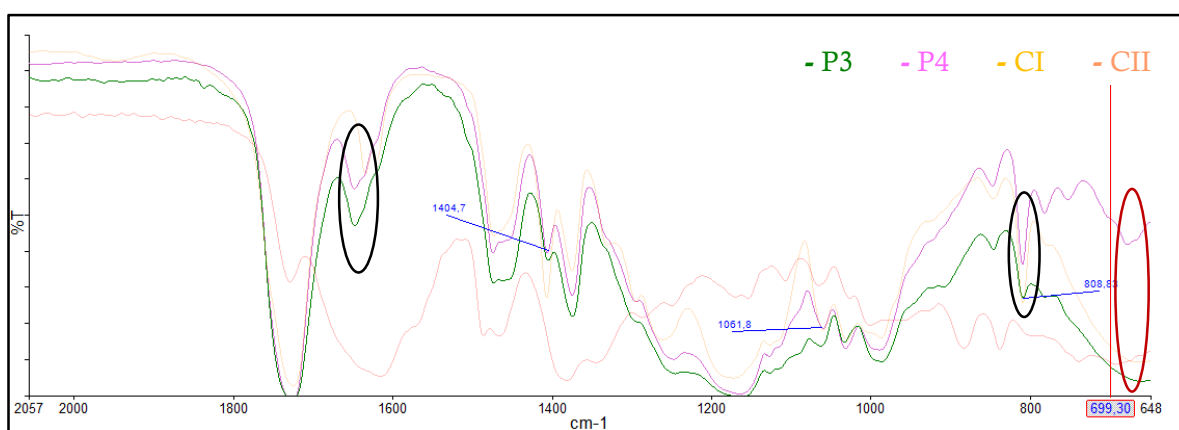


Figura 24 - Situação b): Espectro dos provetes 3 e 4.

Relativamente à situação b), conforme a figura 24, observa-se diferenças ligeiras das bandas entre os dois provetes na zona de frequência  $809\text{ cm}^{-1}$ , mas mais evidentes do que na figura 23, o que sugere que existe mais acrilato presente no P4 do que no P3, e que por conseguinte, ocorre menos reação e, uma cura mais lenta do revestimento. Este facto está de acordo com o previsto, visto que P4 secou deficientemente. Ao contrário da situação a), este

espectro demonstra diferenças mais “acentuadas” referentes à ligação dupla na frequência  $809\text{ cm}^{-1}$  do que na de  $1649\text{ cm}^{-1}$ . Para esta última, seria preciso uma normalização dos espectros para verificar se existem diferenças. Além disso, no P4 detetou-se também uma maior intensidade da banda característica do dióxido de titânio -  $TiO_2$ ,  $660\text{ cm}^{-1}$  (Larkin, 2011), que praticamente não se deteta no P3, o que poderá indicar uma possível migração do dióxido de titânio para a superfície no caso do P4, porventura em resultado da cura deficiente.

Após as análises efetuadas com base nestes espectros, pode-se sugerir que no provete que não secou na situação a), devido à migração de componentes do primário e/ou ao menor consumo de ligações duplas. Relativamente à situação b), as causas possíveis detetadas referentes ao provete que secou deficientemente, é um consumo inferior de acrilato e/ou a migração do dióxido de titânio para a superfície do revestimento.

Uma análise complementar para este estudo de modo a analisar a superfície destes revestimentos seria, por exemplo, recorrer ao SEM/EDX (Microscopia Eletrónica de Varrimento/Espectroscopia raio-X por dispersão de energia), que permite uma análise de morfologia e do tamanho das partículas bem como da composição química. Assim como um estudo cinético para avaliar a cura dos revestimentos. Adicionalmente, deverá ser também avaliado o efeito que o modo e tempo de mistura poderá ter sobre o mecanismo de secagem/endurecimento.







## 5. CONCLUSÕES

---

O principal objetivo desta dissertação consistiu no desenvolvimento e avaliação de desempenho de revestimentos sem isocianatos. No final deste projeto foi possível comparar resultados e verificar se as alternativas aos revestimentos convencionais têm um comportamento semelhante ou melhor do que estes. Além disso, procedeu-se à formulação de uma base branca sem isocianatos.

Com base nos resultados obtidos de caracterização das três tintas de acabamento, conclui-se que as novas tecnologias,  $NT_1$  e  $NT_2$ , demonstraram melhores características de tempo de secagem e duração de mistura em relação à tecnologia convencional, comprovando assim a quebra de relação entre estas duas características, que é uma desvantagem apontada às tintas de PU convencionais.

Relativamente ao desempenho, o esquema de pintura contendo a tinta de acabamento  $NT_1$ ,  $E1$ , demonstrou ser um revestimento mais flexível do que o esquema convencional devido ao facto de ser mais resistente ao impacto. Pelos resultados obtidos nos ensaios de envelhecimento acelerado,  $E1$  apresentou um desempenho semelhante a  $E0$  perante a exposição ao nevoeiro salino, QUVA e à caixa de humidade. Porém, neste último ensaio,  $E1$  teve um comportamento semelhante exceto no empolamento (que foi mais extenso em  $E0$ ), uma vez que este valor não é expectável, estes ensaios deveriam ser repetidos. Além disso, a  $E1$  demonstrou melhor resistência à radiação UVB inferida a partir da melhor retenção de brilho comparativamente com  $E0$ .

Os esquemas contendo a tinta de acabamento  $NT_2$ ,  $E2$  e  $E3$ , mostraram no geral resultados semelhantes em nevoeiro salino e, desempenho inferiores de resistências mecânicas, nos ensaios de caixa de humidade, QUVA e QUVB, quando comparados com o padrão. Algo que poderá ter prejudicado de algum modo os desempenhos destes esquemas contendo a nova tecnologia 2, poderá estar relacionado com as diferentes interações entre a tinta de acabamento e os diferentes primários (epóxi e poliuretano), que podem ter um efeito negativo no desempenho final dos esquemas, relacionado com a aderência.

Apesar de se ter afirmado na secção 4.1.2, que a aderência de  $NT_1$  sobre o primário poderia ser uma possível fragilidade, esta nova tecnologia não voltou a demonstrar problemas graves associados à aderência nos restantes ensaios. Logo, pode-se concluir que a  $NT_1$  é uma tecnologia promissora no que se refere a ser uma alternativa às tintas de acabamento PU convencionais. Já a  $NT_2$ , não foi tão boa quanto a  $NT_1$ , talvez devido às explicações dadas anteriormente. Contudo, há que explorar melhor esta tecnologia porque poderá dar melhores resultados.



Relativamente à parte B do projeto, não foi possível cumprir o objetivo de comparar os desempenhos entre a tinta de acabamento sem isocianatos  $B1_{Cor}$  e a tinta de acabamento convencional  $B0_{Cor}$ , visto que o revestimento formulado sem isocianatos apresentou problemas com a secagem. Através da análise efetuada por FT-IR, é possível sugerir que nos provetes que não secaram, aparentemente houve um menor consumo de ligações duplas, o que consequentemente afetou o grau de reticulação do polímero e deste modo influenciou negativamente a cura do revestimento. Outras causas possíveis para o sucedido poderão estar relacionadas com: (i) a migração de um componente do primário para a superfície do revestimento (para o caso do provete contendo esquema de pintura) e (ii) a migração de dióxido de titânio (pigmento) para a superfície do revestimento (para o caso do provete contendo apenas a tinta de acabamento). Para este estudo, seria necessário uma análise complementar de modo a analisar a superfície destes revestimentos, como por exemplo análises de SEM/EDX assim como estudos cinéticos de cura da resina, e avaliação do modo e tempo de mistura dos componentes. Esta situação terá de ser explorada em trabalho futuro.









## 6. REFERÊNCIAS

---

- Anderson, J., Argyropoulos, J. N., Bhattacharjee, D., Foley, P., Spilman, G. E., Zhang, H. (2014). *U.S. Patente N° 8,653,174 B2*.
- Assis, A. (2015). Defeitos em películas de tintas. Consultado em 2 de Maio de 2016. Disponível em [http://www.silaex.com.br/defeitos\\_em\\_películas\\_de\\_tintas.htm](http://www.silaex.com.br/defeitos_em_películas_de_tintas.htm)
- Figovsky, O., Shapovalov, L., Leykin, A., Birukova, O., Potashnikova, R. (2013). Recent advances in the development of non-isocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates. *PU magazine*, 10, 2-9.
- Brinkhuis, R., Schutyser, J., Thys, F., De Wolf, E., Buser, T., Kalis, J., Hangnus, N., Wijk, F. V. (2015). Taming the Michael Addition Reaction. *ECJ*, 34-40.
- BYK. (s.d.). Prevenção de Flutuação. Consultado em 2 de Maio de 2016. Disponível em <http://ebooks.byk.com/pt/informacoes-tecnicas-sobre-aditivos-umectantes-e-dispersantes/prevencao-de-flutuacao/>
- BYK-Gardner. (2012). Catalogo-Brilho. Consultado em 21 de Março de 2016. Disponível em <http://www.mastcom.com.br/imagens/arquivos/catalogo-brilho.pdf>
- CIN. (2009). Manual de Indústria.
- CIN. (2013). Metodologia de Formulação de tintas.
- CIN. (2015). Grupo CIN. Consultado em 28 de Novembro de 2015. Disponível em <http://www.cincoatings.com/portalc/>
- Dalsggard, S. (2015). Hybrid Wins EPA's Prestigious 20th Annual Presidential Green Chemistry Challenge Award. San Francisco. Consultado em 11 de Outubro de 2015. Disponível em <http://www.hybridcoatingtech.com/pdf/Press-links-Green-Chemistry-Award-July-2015.pdf>
- Espeel, P., Goethals, F., Driessen, F., Nguyen, L. T., Prez, F. D. (2013). One-pot, additive-free preparation of functionalized polyurethanes via amine-thiol-ene conjugation. *Polymer Chemistry*, 4(8), 2449-2456.
- European Coatings. (2015). Global Water-borne industrial coatings market to grow at CAGR of 5.29% by 2019. Consultado em 15 de Dezembro de 2015. Disponível em [http://www.european-coatings.com/Markets-companies/Coatings-market/Global-water-borne-industrial-coatings-market-to-grow-at-CAGR-of-5.29-by-2019/\(language\)/eng-GB](http://www.european-coatings.com/Markets-companies/Coatings-market/Global-water-borne-industrial-coatings-market-to-grow-at-CAGR-of-5.29-by-2019/(language)/eng-GB)
- European Coatings. (2015). Non-isocyanate polyurethane wins Green Chemistry. Consultado em 15 de Dezembro de 2015. Disponível em [http://www.european-coatings.com/Raw-materials-technologies/Technologies/Non-isocyanate-polyurethane-wins-Green-Chemistry-Challenge-Award/\(language\)/eng-GB](http://www.european-coatings.com/Raw-materials-technologies/Technologies/Non-isocyanate-polyurethane-wins-Green-Chemistry-Challenge-Award/(language)/eng-GB)
- Figovsky, O. I. & Shapovalov, L. D. (2001). *Nonisocyanate polyurethanes for adhesives and coatings*. Comunicação apresentada na "Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, 1st International IEEE Conference, Budapeste.
- Figovsky, O. & Shapovalov, L. (2007). *US Patente N° 7232877*.



- Fragata, F., Amorim, C. C., & Ordine, A. P. (2010). Desempenho de tintas de acabamento frente às radiações ultravioleta, UVA e UVB, e condensação de umidade. *Corros. Prot. Mater.*, 91-98.
- Groszos, S. J. & Drechsel, E. K. (1957). *US Patente N° 2802022*.
- Guan, J., Song, Y., Lin, Y., Yin, X., Zuo, M., Zhao, Y., Tao, X., Zheng, Q. (2011). Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane. *Ind. Eng. Chem.*, 6517-6527.
- Khanna, A. S. (2008). *High-Performance Organic Coatings*. England: Woodhead Publishing Limited.
- Koleske, J. V. (1995). *Paint and Coatings Testing Manual* (14<sup>a</sup> ed.). Philadelphia: ASTM.
- Larkin, P. (2011). *Infrared and Raman Spectroscopy*. Oxford, UK: Elsevier.
- Mannari, V., & Patel, C. J. (2015). *Understanding Coatings Raw Materials*. Hanover, Germany: Vincentz Network.
- Metal finishing. (2012). *Organic Finishing Guidebook*. New York: Elsevier.
- Morrison, R. & Boyd, R. (2005). *Química Orgânica* (14<sup>a</sup> ed.) Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Nanotech Industries International (2015). Consultado em 14 de Março de 2016. Disponível em <http://www.hybridcoatingtech.com/technology.html>
- Nogueira, J. L. (2005). *Noções Básicas de Tintas e Vernizes* (Vol. 2). Maia: ARCP.
- Nogueira, J. L. (2005). *Noções Básicas de Tintas e Vernizes* (Vol. 1). Maia: ARCP.
- Popa, P., Argyropoulos, J., Li, Y., Kamber, N., Anderson, J. A. (2015). Isocyanate-Free Urethane Coating for Industrial Metal Applications. *CoatingsTech*, 40-45.
- Roberge, B., Aubin, S., Ostigoy, C., Lesage, J. (2013). Guide for safe use of isocyanates: An Industrial Hygiene Approach, Québec: IRSST.
- Schmitt, P., Allen, K. & Pierce, J. (2014). The Case for Two-Component Waterborne Polyurethane Coatings. *PCI Magazine*.
- Sonnenschein, M. F. (2015). *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. New Jersey: by John Wiley & Sons, Inc.
- Szycher, M. (2013). *Szycher's Handbook of Polyurethanes* (2<sup>a</sup> ed.). EUA: CRC Press.
- US EPA. (2011). Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI) And Related Compounds. Consultado em 4 de Outubro de 2015. Disponível em <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/methylene-diphenyl-diisocyanate-mdi-and-related>
- Walter, V. (s.d.) Tintas e Revestimentos em Química e Tecnologia dos Poliuretanos. Consultado em 11 de Outubro de 2015. Disponível em <http://www.poliuretanos.com.br/Cap7/73Tintas.htm>
- Westhues, U. M. (2007). *Polyurethanes - Coatings, Adhesives and Sealants*. Hannover, Germany: Vincentz Network.







## 7. Apêndices

### Apêndice A: Informação adicional

Tabela A.1 – Aditivos e respetivas funções quando aplicados em revestimentos.  
(Adaptado de Nogueira, 2005 e CIN, 2013)

Aditivos	Função
Dispersante	Facilita a dispersão dos pigmentos e cargas no veículo e previne a sua aglomeração.
Anti-espuma	Diminui ou evita a formação de espumas indesejáveis durante o processamento e aplicação dos produtos.
Molhante	Diminui a tensão interfacial entre os sólidos (pigmentos e cargas) e o veículo.
Fungicida	Impede o desenvolvimento de fungos e algas na película seca.
Mateante	Ajusta o brilho da película de tinta ou verniz.

Tabela A.2 – Pressão regulamentar anti-isocianato por parte das agências US EPA; OSHA e DTSC.  
(Baseado em Dalsgaard, 2015 e Sonnenschein, 2015)

Agências	Medidas tomadas
US EPA	Plano de ação da US EPA – Ação progressiva de modo a regular e potencialmente banir os isocianatos MDI, focando-se nos produtos não curados. Imposição de uma nova regra (SNUR - <i>Significant New Use Rule</i> ) que vai requerer de fabricantes (incluindo importadores) para notificar a agência EPA em menos de 90 dias, antes de começar ou continuar novos usos de isocianatos em produtos de poliuretano. A EPA irá ter a oportunidade de avaliar a intenção do uso e se necessário, tomar a decisão para proibir ou limitar todos os produtos contendo mais que 0,10% de isocianatos, isto é válido também para produtos importados e que querem entrar nos Estados Unidos. (8 de Janeiro de 2015)
OSHA	Iniciou um programa Nacional de ênfase para identificar ou eliminar a incidência de efeitos adversos à saúde associados à exposição ocupacional de isocianatos. (25 de Junho de 2013) Tem como principais alvos, a indústria marítima, construção e indústria em geral. Onde, a exposição a isocianatos é mais provável de acontecer.
DTSC	O departamento de controlo de substâncias tóxicas selecionou os isocianatos e duas outras substâncias de uma lista contendo 1,100 componentes tóxicos, tendo como objetivo, potencialmente banir todos os componentes presentes na lista nos próximos dois anos. (13 de Março de 2014) Os compostos incluídos nessa seleção são todos os isómeros e misturas de MDI, de TDI e HDI. Outros isómeros ou trímeros não estão incluídos nesta revisão.

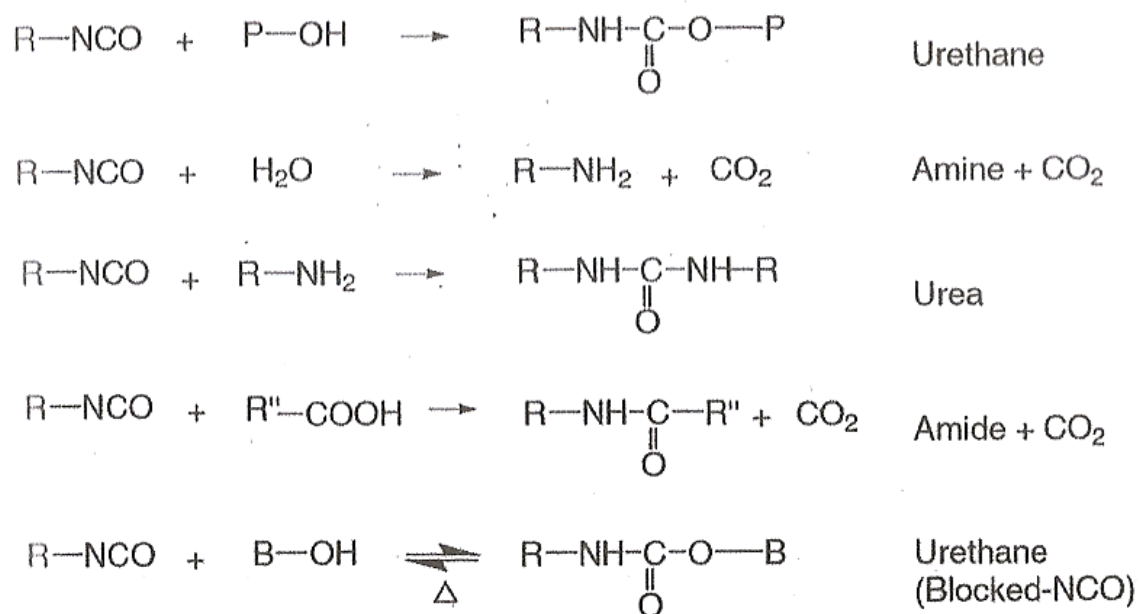


Figura A.1 - Reações de isocianato com compostos - H ativos. (Adaptado de Mannari & Patel, 2015)





Polyurethane system (ASTM designation)	Composition	Cure mechanism	Technical platform	Free -NCO present
<b>One-component systems</b>				
Air-drying (ASTM type I)	Drying oil-modified polyurethane + metal driers	Oxidative drying (air-drying)	SB WB	No
Moisture curable (ASTM type II)	-NCO functional polyurethane prepolymer + catalyst	Reaction of atmospheric moisture with -NCO	SB HS	Yes
Blocked Isocyanate (ASTM type III)	Blocked isocyanate + polyol	Thermal cure through reaction of deblocked isocyanate with polyol	SB HS PC WB	No
Radiation cure	Acrylate-functional polyurethane, reactive diluents, photoinitiators	UV-induced chain-growth polymerization	SFWB	No
Thermoplastic polyurethane (ASTM type VI)	High MW thermoplastic polyurethane resin dispersed in water (PUD)	Physical drying through particle coalescence	WB (PUD tech.)	No
<b>Two-component systems</b>				
Catalyzed polyurethane system (ASTM type IV)	Isocyanate prepolymer + catalyst or crosslinker or accelerator	Ambient temperature cure of -NCO with catalyst or accelerator	HS	Yes
Polyol/polyisocyanate (ASTM type V)	Part I polyisocyanate Part II polyol catalyst	Ambient temperature cure by -NCO and -OH reaction; low bake <80°C with urea	WB SB HS	Yes
SB = solvent-borne, WB = waterborne, HS = high solid, PC = powder coating, SF = solvent-free				

Figura A.2 - Sistemas para revestimentos de PU. (Adaptado de Mannari &amp; Patel, 2015)

## Apêndice B: Espessuras dos provetes e respetivos ensaios

Tabela B.1 – Espessuras secas das diferentes camadas dos esquemas de pintura e respetivo ensaio de envelhecimento acelerado.

	Espessura seca primário ( $\mu\text{m}$ )	Espessura seca do acabamento ( $\mu\text{m}$ )	Espessura seca total ( $\mu\text{m}$ )	Provetes   Ensaio	
<b>E0</b>	64	45	109	<b>P1</b>	Nevoeiro Salino
	63	48	111	<b>P2</b>	
	64	42	106	<b>P1</b>	Caixa de humidade
	63	42	105	<b>P2</b>	
	52	46	98	QUVA	
	58	46	104	QUVB	
<b>E1</b>	64	46	110	<b>P1</b>	Nevoeiro Salino
	61	54	115	<b>P2</b>	
	64	57	121	<b>P1</b>	Caixa de humidade
	63	57	120	<b>P2</b>	
	62	46	108	QUVA	
	57	46	103	QUVB	
<b>E0'</b>	62	42	104	<b>P1</b>	Nevoeiro Salino
	63	43	106	<b>P2</b>	
	62	47	109	<b>P1</b>	Caixa de humidade
	62	48	110	<b>P2</b>	
	52	51	103	QUVA	
	56	52	108	QUVB	
<b>E2</b>	62	44	106	<b>P1</b>	Nevoeiro Salino
	62	46	108	<b>P2</b>	
	58	49	107	<b>P1</b>	Caixa de humidade
	60	49	109	<b>P2</b>	
	64	31	95	QUVA	
	67	32	99	QUVB	
<b>E3</b>	61	53	114	<b>P1</b>	Nevoeiro Salino
	64	54	118	<b>P2</b>	
	67	49	116	<b>P1</b>	Caixa de humidade
	67	50	117	<b>P2</b>	
	67	45	112	QUVA	
	68	45	113	QUVB	



Tabela B.2 – Espessuras das diferentes camadas dos esquemas de pintura nos provetes e, respetivos ensaios de desempenho.

Esquemas	Espessura seca primário (µm)	Espessura seca do acabamento (µm)	Espessura seca total (µm)	Ensaio
<i>E0</i>	62	48	110	Dureza pendular
	58	41	99	Resistência ao impacto
	60	39	99	Resistência à riscagem
<i>E1</i>	65	51	116	Dureza pendular
	57	50	107	Resistência ao impacto
	60	39	99	Resistência à riscagem
<i>E0'</i>	65	45	110	Dureza pendular
	66	44	110	Resistência ao impacto
	54	49	103	Resistência à riscagem
<i>E2</i>	65	48	113	Dureza pendular
	65	47	112	Resistência ao impacto
	59	49	108	Resistência à riscagem
<i>E3</i>	66	42	108	Dureza pendular
	66	41	107	Resistência ao impacto
	57	46	103	Resistência à riscagem

## Apêndice C: Resultados dos ensaios de envelhecimento acelerado

## C.1 Caixa de humidade

Tabela C.1 – Avaliações dos esquemas de pintura E0 e E1 em caixa de humidade ao longo do tempo de exposição.

Método	Provetes		Tempo de exposição (h)				
			48	120	170	240	340
Corrosão generalizada [ISO 4628-3]	E0	P1	Ri0				
		P2					
	E1	P1					
		P2					
Corrosão no corte (mm) [ISO 4628-8]	E0	P1	No corte	0,25	0,50		
		P2		No corte			
	E1	P1	Vestígios				
		P2					
Empolamento generalizado [ISO 4628-2]	E0	P1	0	4(S3)	3(S2)	3(S3)	3(S3)
		P2		3(S2)			
	E1	P1	1(S2)	1(S2)	1(S3)		2(S5)
		P2		1(S3)	1(S4)+2(S2)		1(S5)+2(S2)
Delaminação no corte (mm) [ISO 4628-8]	E0	P1	0			0,5	
		P2					
	E1	P1	0	1	1,5	1,5	
		P2		0	1		

Tabela C.2 – Observações dos esquemas E0', E2 e E3 ao longo do tempo de exposição em caixa de humidade.

Método	Provetes		Tempo de exposição (h)									
			48	120	216	340	480					
Corrosão generalizada [ISO 4628-3]	E0'	P1	Ri0									
		P2										
	E2	P1										
		P2										
	E3	P1										
		P2										
Corrosão no corte (mm) [ISO 4628-8]	E0'	P1	No corte									
		P2										
	E2	P1										
		P2										
	E3	P1						No corte	0,5 c/esc.			
		P2						0,5 c/esc.				
Empolamento generalizado [ISO 4628-2]	E0'	P1	0									
		P2										
	E2	P1						0	2(S4)	3(S4)	3(S5)	
		P2							2S(3)			
	E3	P1						1(S1)	2(S1)			



<i>Delaminação no corte (mm)</i> <i>[ISO 4628-8]</i>		P2				
	E0'	P1	0			
		P2				
	E2	P1	0,5	1,5	2	6
		P2			1,5	3
	E3	P1	0		1	
P2		1				

## C.2 Nevoeiro Salino

Tabela C.3 – Avaliação dos esquemas de pintura E0 e E1 ao longo do tempo, Nevoeiro Salino.

<i>Método</i>	<i>Provetes</i>		<i>Tempo de exposição (h)</i>				
			120	240	480	600	720
<i>Corrosão generalizada [ISO 4628-3]</i>	E0	P1	Ri0				Ri0
		P2					V*
	E1	P1					Ri0
		P2					Ri0
<i>Corrosão no corte (mm) [ISO 4628-8]</i>	E0	P1	0,5	1	1,75		2
		P2	No corte		1,25		1,75
	E1	P1	0,25	0,75	1		
		P2		1	1,5	1,75	
<i>Empolamento generalizado [ISO 4628-2]</i>	E0	P1	0		0		
		P2			1(S3) a		1(S4) a
	E1	P1	0		1(S5) + 2(S2) a		
		P2			1(S4) a		
<i>Delaminação no corte (mm) [ISO 4628-8]</i>	E0	P1	2	7	8		10
		P2	3	5	9		
	E1	P1	3,5	5	9		16
		P2	4	4,5	7		11,5

“a”- localizado na aresta do provete; “V\*”- Vestígios.

Tabela C.4 - Avaliação dos esquemas de pintura E0', E2 e E3, ao longo do tempo, Nevoeiro Salino.

<i>Método</i>	<i>Provetes</i>		<i>Tempo de exposição (h)</i>									
			120	216	480	624	720					
<i>Corrosão generalizada [ISO 4628-3]</i>	E0'	P1	Ri0									
		P2										
	E2	P1										
		P2										
	E3	P1						Ri0		V*		
		P2						Ri0				
<i>Corrosão no corte (mm) [ISO 4628-8]</i>	E0'	P1	0,5	0,75	1,75	1,75	2					
		P2			1,5							
	E2	P1	0,75	0,75 c/esc.	1 c/esc.	1,25 c/esc.	2,25 c/esc.					
		P2										

<i>Empolamento generalizado [ISO 4628-2]</i>		P2	0,5		1,5 c/esc.	2 c/esc.															
	E3	P1	0,75 c/esc.	0,75 c/esc.	1 c/esc.	1,75 c/esc.															
		P2		1 c/esc.	1,5 c/esc.	2,25 c/esc.															
	E0'	P1	0																		
		P2																			
	E2	P1						0													
		P2																			
	E3	P1											0								
		P2																			
	E0'	P1																2,5	4,5	5	6
P2		4																4(abateu)	9		
E2	P1	4																4	5	3,5	
	P2																	3	6,5		7
E3	P1	2	2,5	5																	
	P2	3	3	9																	

### C.3 QUVA

Tabela C.5 – Avaliação de E0 e E1 ao longo do tempo de exposição em QUVA.

<i>Método</i>	<b>Provetes</b>	<b>Tempo (h)</b>					
		0	168	340	680	850	1000
<i>Brilho (UB) [ISO 2813]</i>	E0	92,8	94,5	94,8	94,0	94,0	93,8
	E1	87,9	89,0	89,5	88,0	87,0	89,5
<i>Índice de amarelecimento [NCIN 086]</i>	E0	-0,92	-0,92	-0,34	-0,91	-0,01	-0,14
	E1	2,22	3,62	3,35	2,20	3,46	3,87
<i>Índice de brancura [NCIN 086]</i>	E0	89,31	87,75	87,27	89,30	89,13	86,41
	E1	84,56	80,67	81,19	81,80	80,70	79,11

Tabela C.6 – Avaliação de E0', E2 e E3 ao longo do tempo de exposição em QUVA.

<i>Método</i>	<b>Provetes</b>	<b>Tempo (h)</b>						
		0	168	336	500	665	830	1000
<i>Brilho (UB) [ISO 2813]</i>	E0'	96,1	93,3	90,8	93,8	91,8	92,8	91,0
	E2	84,7	76,5	76,4	60,0	55,0	52,0	47,4
	E3	82,7	73,0	66,8	60,5	55,2	50,1	48,5
<i>Índice de amarelecimento [NCIN 086]</i>	E0'	-1,25	-0,81	-0,86	-0,79	-0,67	-0,63	-0,43
	E2	-0,80	-0,33	-0,30	-0,39	-0,28	-0,21	-0,20
	E3	-0,59	0,07	0,19	0,14	0,52	0,54	0,56
<i>Índice de brancura [NCIN 086]</i>	E0'	90,35	88,86	89,69	88,44	87,85	87,72	86,96
	E2	90,98	88,19	89,09	89,0	88,51	88,48	88,03
	E3	90,76	88,41	87,73	87,60	86,27	86,12	85,66



## C.4 QUVB

Tabela C.7 – Avaliação de E0 e E1 ao longo do tempo de exposição em QUVB.

Método	Provetes	Tempo (h)									
		0	136	273	410	565	708	853*		998	
									Após limpeza		
Brilho (UB) [ISO 2813]	E0	P1	95,8	95,6	96,0	94,4	92,4	90,5	88,6	91,5	87,6
		P2	95,3	93,7	93,1	93,5	92,4	90,8	87,8	90,5	89,7
	E1	P1	89,2	84,8	90,2	90,2	88,0	88,8	87,4	90,1	89,5
		P2	89,2	89,5	88,5	88,8	87,9	86,5	83,1	89,1	88,5
Índice de amarelecimento [NCIN 086]	E0	P1	-1,59	-0,62	-0,49	-0,28	-0,18	0,33	1,45	1,33	1,13
		P2	-1,92	-1,28	-1,19	-0,85	-0,84	-0,42	-0,13	-0,36	-0,43
	E1	P1	1,72	2,71	2,40	2,32	2,18	2,63	-	2,23	2,06
		P2	0,24	2,25	1,99	1,90	1,71	1,98	-	1,80	1,56
Índice de brancura [NCIN 086]	E0	P1	90,15	87,59	87,10	86,38	86,37	84,26	81,62	82,03	82,54
		P2	91,53	89,31	88,90	87,96	88,06	83,68	85,76	86,81	86,97
	E1	P1	85,55	82,29	82,94	83,19	83,59	82,11	-	83,76	83,79
		P2	88,65	82,66	83,34	83,42	84,04	83,06	-	83,41	84,35

\*As 853 horas, observou-se que a película de ambos os esquemas apresentavam escorridos castanhos devido à fita cola castanha, deste modo efetuou-se a limpeza dos provetes usando papel humedecido com água para eliminar estes vestígios.

Tabela C.8 – Avaliação de E0', E2 e E3 ao longo do tempo de exposição em QUVB.

Método	Provetes	Tempo (h)								
		0	145	232	367	503	613	758	905	1013
Brilho (UB) [ISO 2813]	E0'	95,0	92,3	93,0	93,0	92,7	92,0	88,6	82,0	71,0
	E2	84,6	66,7	58,5	47,5	42,5	27,3	23,7	18,0	17,0
	E3	82,7	68,2	63,5	56,3	41,7	41,4	30,6	27,8	23,2
Índice de amarelecimento [NCIN 086]	E0'	-1,38	-0,66	-0,58	-0,44	-0,29	-0,20	-0,14	-0,03	0,04
	E2	-0,95	-0,87	-0,81	-0,46	-0,48	-0,44	-0,23	-0,21	0,08
	E3	-0,69	-0,73	-0,71	-0,59	-0,27	-0,28	-0,12	-0,04	0,28
Índice de brancura [NCIN 086]	E0'	90,45	88,40	88,18	87,63	86,96	86,65	85,99	85,75	85,08
	E2	90,99	90,59	90,35	89,35	88,69	88,52	88,19	87,76	86,65
	E3	91,06	90,93	90,94	90,20	88,62	88,62	88,16	88,01	86,95

## Apêndice D: Glossário

- ✓ Acabamento – Última demão de um esquema de pintura.
- ✓ Afinar (uma cor) por sistema tintométrico – Operação que consiste na adição de corantes a uma base, de modo a obter-se uma tinta com uma determinada cor.
- ✓ Aplicação – Ato ou efeito de depositar uma película de tinta sobre o substrato.
- ✓ Base – Tinta branca ou transparente, utilizada para produzir produtos com cores diferentes.
- ✓ Camada (ou demão) – Película contínua de um produto resultante de uma só operação de aplicação.
- ✓ Casca de laranja – Defeito de pintura que ocorre durante a aplicação da tinta à pistola, o aspeto do filme é semelhante à textura da superfície de uma laranja.
- ✓ Células de Bénard – Um tipo de defeito de pintura. Fenómeno que ocorre através da formação de células, em formato de hexágono, na superfície da tinta, durante a secagem. Estas podem mostrar diferenças de cor devido à flutuação dos pigmentos.
- ✓ Compatibilidade – Propriedades dos produtos que se podem misturar sem que ocorra qualquer alteração significativa das características expectáveis para a mistura.
- ✓ Componente – Parte que compõe um conjunto.
- ✓ Corante – Substância que confere cor.
- ✓ Delaminação – Separação das diferentes películas que constituem um esquema de pintura.
- ✓ Desengorduramento – Remoção de óleos e gorduras por limpeza com solvente ou produtos alcalinos.
- ✓ Destacamento – Falta de aderência entre camadas de película, ou até entre um esquema de pintura e o substrato sobre o qual está aplicado.
- ✓ Durabilidade – Capacidade de um revestimento resistir à degradação por efeitos ambientais.
- ✓ Dureza – Característica que mede a capacidade de uma película seca de tinta para resistir à indentação ou penetração por um objeto sólido.
- ✓ Empolamento – Formação de bolhas resultante de perda local de aderência, com destaque da película entre demãos ou destaque do esquema de pintura na sua globalidade do substrato sobre o qual está aplicado.
- ✓ Esmalte – produto de pintura pigmentado, líquido, que quando aplicado num substrato como acabamento de um esquema de pintura, forma uma película opaca dotada de propriedades, que confere o aspeto, a cor e o brilho final desejados.
- ✓ Espessura – Medida da camada resultante da aplicação de uma tinta.
- ✓ Esquema de pintura – Conjunto de camadas de tintas diferentes depositadas sobre um dado suporte.





- ✓ Estabilidade – Propriedade de um produto que se mantém inalterado durante o seu prazo de validade.
- ✓ Fissuração – Formação de fissuras na película seca.
- ✓ Flexibilidade – Característica que mede a capacidade de uma película seca acompanhar, sem deterioração, as deformações do substrato em que está aplicada.
- ✓ Flutuação de cor – Ocorre devido à separação e distribuição irregular dos diferentes pigmentos numa tinta, originando na película manchas de cores diferentes.
- ✓ Força corante – Capacidade do pigmento para transmitir cor.
- ✓ Pegajosidade – Característica de uma película seca que origina aderência indesejada entre duas superfícies pintadas postas em contacto, sob pressão e, ou que apresente tendência para reter sujidade na superfície da película.
- ✓ Película – Revestimento contínuo resultante da aplicação sobre um suporte de uma ou várias demãos de tinta.
- ✓ Período de indução – intervalo de tempo mínimo necessário entre a preparação e a aplicação da tinta, fornecida em mais do que um componente.
- ✓ Primário – Primeira camada de um esquema de pintura (aplicada diretamente ao suporte).
- ✓ Provete – Designação dada a um substrato revestido com produtos de pintura.
- ✓ Substrato – Superfície na qual é aplicada uma camada de produto de pintura.
- ✓ Tempo aberto – Tempo em que a tinta se mantém trabalhável, ou seja, permite corrigir sem que fiquem visíveis marcas das ferramentas de aplicação.
- ✓ Tempo de duração de mistura – Tempo máximo de duração de uma tinta, em que pode ser usada sem que se observe alteração das propriedades que a caracterizam.

