



Estudos de revestimentos de pavimentos para aplicação em substratos difíceis

JOÃO MANUEL PINTO DA SILVA LEITE

julho de 2022

Estudos de revestimentos de pavimentos para aplicação em substratos difíceis

Autor:

João Manuel Pinto da Silva Leite

Orientação:

Eng.º Pedro Vicente – Barbot

Eng.ª Margarida Ribeiro – ISEP

Eng.ª Teresa Esteves – ISEP

Empresa Acolhedora:



Agradecimentos

Numa primeira instância gostaria de agradecer a todos os professores como colaboradores do ISEP, que ao longo deste longo percurso, tanto na licenciatura como agora no mestrado, me ensinaram muito mais do que eu esperava quando em 2016 fiz a minha candidatura. Aqui aprendi muito, e tenho a certeza de que saio do ISEP melhor do que quando entrei, seja a nível académico, a nível profissional e ainda a nível pessoal.

Agradecer claro às minhas orientadoras do ISEP, a Eng. Teresa Esteves e a Eng. Margarida Ribeiro, por toda a sua disponibilidade ao longo deste projeto e por todo o conhecimento transmitido que foi fundamental para toda a realização deste trabalho.

Agradecer à Barbot pela oportunidade dada com este projeto, como pela oportunidade de me dar uma experiência profissional prática, algo que é impagável nos dias que correm. Deixar um agradecimento especial ao Eng. Pedro Vicente, o meu orientador empresarial, por todo o seu incansável esforço para que tudo estivesse sempre no caminho certo, pela sua disponibilidade na resposta a dúvidas e em ajudar sempre que podia na realização deste trabalho e por fim pela calma e paciência que teve para comigo ao longo de todo o projeto, algo que transmitia para mim diariamente.

Gostaria de agradecer ainda a todos aqueles que fizeram parte do meu caminho académico, muitos vieram e foram, mas a sua presença, em qualquer ponto desse percurso, ajudaram a tornar este difícil marco um pouco mais fácil e divertido. A todos vós um obrigado.

Por fim gostaria de agradecer aqueles que estiveram comigo numa base diária, aos meus grandes amigos de longa Bruno Morgado, Rui Morgado, Miguel Lapa, cujo apoio foi fulcral ao longo destes anos. A um grande amigo que fiz no mestrado, Pedro Barros, sem dúvida que todo o mestrado seria 110% diferente se não o tivesse conhecido, e também menos divertido. E claro à minha família, sem eles nada, mas mesmo nada disto seria possível. Sem o seu apoio e sacrifício dos meus Pais, Magda e José, em todos os sentidos destas palavras, tudo o que eu atingi seria inalcançável. E aos meus irmãos mais novos, Eduardo e Sara, pois são eles que me fazem querer ser melhor, podendo dar-lhes um exemplo de sucesso e que eles podem, no futuro, serem o que quiserem desde que coloquem o seu esforço e dedicação para tal.

Sumário

O propósito deste projeto está na formulação de um revestimento constituído por dois componentes, resina e endurecedor, que possa ser aplicado em pavimentos cujo substrato possua um valor de humidade elevado, mantendo um bom aspeto visual no sentido de não formar bolhas osmóticas e possuindo uma boa aderência a este substrato.

Numa primeira instância foi realizado um estudo aos produtos existentes no mercado que podem ser utilizados como revestimentos de pavimentos em substratos de elevada humidade, de forma a saber como é que este tipo de sistemas se encontra atualmente. De seguida começou-se o estudo com o propósito de encontrar uma formulação que tivesse as características referidas no parágrafo anterior. Para tal foram realizados diversos testes a diferentes compostos dos diversos componentes que permitem a formulação de revestimentos. Foram então realizados testes a 2 tipos de resinas, a 7 tipos de aminas/endurecedores, diversos tipos de aditivos, à quantidade de diluente reativo na formulação, ao valor de PVC (*Pigment volume concentration*) da formulação e ainda à razão entre a quantidade de equivalente entre a resina, o EEW (do inglês *Epoxy equivalent weight*) e a quantidade de equivalente de endurecedor, o HEW (do inglês *Hydrogen equivalente weight*). Os testes realizados para a obtenção da formulação adequada consistiram no tempo de secagem do revestimento, dureza pendular König do revestimento seco, testes de aderência do revestimento ao substrato (betão), viscosidade do revestimento imediatamente após a mistura dos dois componentes e ainda testes visuais.

A formulação final obtida é composta por uma resina de bisfenol A, uma base de *Mannich* como endurecedor, um promotor de aderência que é composto por silano com funcionalidade epoxídica, uma razão entre o equivalente epoxídico, o EEW, com o equivalente dos hidrogénios do grupo amina, o HEW, que é igual a 1,2 em excesso de endurecedor e um valor de PVC igual a 0.

Por fim, realizou-se uma caracterização ao sistema obtido. Verificou-se que o produto final possui um **tempo de vida** de aplicação entre 10 a 15 minutos. Obtém um valor de **dureza pendular** de 258,07 s, em 24 horas, ou seja, cerca de 96% da sua dureza final que é 266,33 segundos após 14 dias, possui ainda um valor de **dureza shore D** igual a 84. Perde 82 mg nos ensaios de **resistência à abrasão**, possui uma **dureza lápis** de HB, no **mandril cónico** falhou em todos os ensaios mostrando que este produto não possui quase nenhuma flexibilidade, o que é expectável visto ser um produto com um elevado valor de dureza. A diferentes humidades o tipo de fratura, dos **testes de adesão**, é no substrato.

O objetivo deste projeto foi então alcançado, obteve-se uma formulação com um elevado valor de adesão e que possuía um bom aspeto visual.

Palavras-Chave: Bolha osmótica, Revestimentos, Humidade, Sistemas epóxi

Abstract

The purpose of this project lies in the formulation of a two-component coating, resin and curing agent, that can be applied on floors whose substrate has a high moisture value, that maintains a good visual appearance, in the way that doesn't form an osmotic blister and, last but not least, has good adhesion to the substrate.

In a first instance, a study was carried out on existing products on the market that can be used as floor coatings on high humidity substrates, in order to know how this type of system currently is. After that began the study with the purpose of finding a formulation that had the characteristics mentioned in the previous paragraph. For this, several tests were performed on different compounds of the various components that allow the formulation of coatings. Then, tests were performed on 2 types of resins, 7 types of amines/hardeners, various types of additives, the amount of reactive diluent in the formulation, the PVC value of the formulation and also the ratio between the amount of equivalent between the resin, the EEW (Epoxy equivalent weight) and the amount of hardener equivalent, the HEW (the hydrogen equivalent weight). The tests performed to obtain the appropriate formulation consisted of the drying time of the coating, König pendulum hardness of the dry coating, tests of adhesion on the coating to the substrate (concrete), viscosity of the coating immediately after mixing the two components and even visual tests.

The final formulation obtained is composed of a bisphenol A resin, a *Mannich* base for hardener, an adhesion promoter that is composed of silane with epoxy functionality, an resin/hardener ratio equal to 1.2 in excess hardener and a PVC value equal to 0.

Finally, a characterization of the obtained system was performed. It was verified that the final product has **an application** life of between 10 and 15 minutes. It gets a **pendulum hardness value** of 258.07 seconds in 24 hours, that is, about 96% of its final hardness, which is 266.33 seconds after 14 days, also has a **shore D hardness value equal** to 84. It loses 82 mg in **abrasion resistance tests**, has a **hardness** HB pencil, in **the conical chuck** failed in all tests showing that this product has almost no flexibility, which is expected to be a product with a high hardness value. At different humidity the type of fracture, **of the tests of adhesion**, is in the substrate.

The objective of this project was achieved since we obtained a formulation with a high value of adhesion and a good visual appearance.

Keywords: Osmotic Blister, Coatings, Moisture, Epoxy Systems

Índice

1. Introdução	1
1.1 Empresa acolhedora.....	1
1.2 Tema.....	1
1.3 Estrutura da tese.....	2
2. Tintas	5
2.1 Pigmentos/cargas.....	5
2.2 Aditivos.....	11
2.2.1 Promotores de Aderência.....	12
2.2.2 Adsorvedores de Humidade.....	15
2.3 Solvente.....	16
2.4 Resinas/Ligantes.....	17
2.4.1 Resinas termoplásticas.....	18
2.4.2 Resinas termoendurecíveis.....	19
2.5 Diluente reativo.....	24
2.6 Tintas que curam por reação química.....	25
3. Revestimentos em pavimentos difíceis - betão com excesso de humidade	31
3.1 Introdução ao problema.....	31
3.2 Bolhas osmóticas.....	33
3.3 Soluções existentes.....	36
4. Metodologia	39
4.1 Procedimento de preparação das amostras.....	39
4.1.1 Preparação das amostras e testagem segundo a norma EN 13578.....	39
4.1.2 Preparação das amostras e testagem realizadas.....	41
4.2 Testes realizados aos produtos.....	42
4.2.1 Dureza pendular.....	42
4.2.2 Viscosidade Stormer.....	45
4.2.3 Determinação da massa volúmica.....	46
4.2.4 Secagem.....	47
4.2.5 Adesão.....	50
4.2.6 Dureza Shore.....	52
4.2.7 Nivelamento e Escorrimento.....	53
4.2.8 Dureza lápis.....	54
4.2.9 Mandril.....	55
4.2.10 Embutido.....	57
4.2.11 Abrasão Taber.....	57

4.2.12	Resistência ao impacto	58
5.	Resultados e discussão.....	61
5.1	Fase 1 – Produtos da Barbot existentes no mercado	62
5.2	Fase 2 – Formulação	66
5.2.1	Resinas.....	66
5.2.2	Agentes de cura - Aminas	70
5.2.3	Promotores de aderência	73
5.2.4	Adsorvedores de Humidade	76
5.2.5	Razão entre os equivalentes.....	78
5.2.6	PVC	82
5.2.7	Variação do PVC com a razão entre os equivalentes	86
5.2.8	Diminuição da viscosidade.....	90
5.3	Fase 3 – Testes para caracterização	93
6.	Conclusões e trabalhos futuros.....	97
6.1	Conclusões.....	97
6.2	Propostas de trabalhos futuros	98
	Bibliografia	100
	Anexo A – Anexos relativos à fase 1 do projeto	103
Anexo A.1	– Exemplos de tipos de fraturas	103
Anexo A.2	– Testes realizados	103
	Anexo B – Valor da quantidade de revestimento aplicado em todos os ensaios	105
	Anexo C – Anexos relativos à fase 2 do projeto	107
Anexo C.1	– Resinas	107
Anexo C.2	– Aminas.....	107
Anexo C.3	– Promotores de Aderência.....	108
Anexo C.4	– Adsorvedores de Humidade	109
Anexo C.5	– Razão entre os equivalentes.....	110
Anexo C.6	– PVC	112
Anexo C.7	– Variação do PVC com a com a razão entre os equivalentes	113
Anexo C.8	– Diminuição da viscosidade	114
	Anexo D – Anexos relativos à fase 3 do projeto	116

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2. 1 DIFERENTES FORMATOS DE CARGAS, ADAPTADO DE [2]	6
FIGURA 2. 2 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA QUANDO O VALOR DE PVC < CPVC, ADAPTADO DE [5]	9
FIGURA 2. 3 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA QUANDO O VALOR DE PVC É IGUAL AO DO CPVC, ADAPTADO DE [5]	9
FIGURA 2. 4 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA QUANDO O VALOR DE PVC É SUPERIOR AO DO CPVC, ADAPTADO DE [5]	10
FIGURA 2. 5 EXEMPLOS DE PROMOTORES DE ADERÊNCIA, ADAPTADO DE [2]	13
FIGURA 2. 6 EXEMPLO DE UMA LIGAÇÃO COVALENTE UM PROMOTOR DE ADERÊNCIA, DE SILANO, COM UM SUBSTRATO. ADAPTADO DE [4]	13
FIGURA 2. 7 REAÇÃO ENTRE UM PROMOTOR DE ADERÊNCIA, SILANO, COM UMA RESINA EPÓXI, ADAPTADO DE [4]	14
FIGURA 2. 8 EFICÁCIA DE PROMOTORES DE ADERÊNCIA DE SILANO EM DIFERENTES SUBSTRATOS, ADAPTADO DE [4]	15
FIGURA 2. 9 DIFERENTES GRUPOS FUNCIONAIS CARACTERÍSTICOS DAS RESINAS EPOXÍDICAS [6]	20
FIGURA 2. 10 FORMAÇÃO DE UMA RESINA EPÓXIDA DE BPA, ADAPTADO DE [6]	21
FIGURA 2. 11 EXEMPLO DE UMA RESINA EPOXÍDICA DE BPA, ADAPTADO DE [6]	21
FIGURA 2. 12 PROCESSO DE TAFFY, ADAPTADO DE [2]	22
FIGURA 2. 13 PROCESSO DE ADVANCEMENT, ADAPTADO DE [2]	23
FIGURA 2. 14 EXEMPLO DA ESTRUTURA DO BPF, ADAPTADO DE [6]	23
FIGURA 2. 15 RESINA EPÓXIDA DE BPF, ADAPTADO DE [2]	24
FIGURA 2. 16 EXEMPLOS DE DILUENTES REATIVOS, ADAPTADO DE [2]	25
FIGURA 2. 17 REAÇÃO DE CURA DE UMA RESINA EPÓXIDA COM UM ENDURECEDOR AMÍMICO, ADAPTADO DE [4]	27
FIGURA 2. 18 EXEMPLO DE POLIAMIDAS ALIFÁTICAS, ADAPTADO DE [2]	27
FIGURA 2. 19 EXEMPLO DE AMINAS CICLOALIFÁTICAS, NO LADO ESQUERDO - N-AMINOETILPIPERAZINA, NO LADO DIREITO - M-XILENODIAMINA, ADAPTADO DE [2]	28
FIGURA 2. 20 EXEMPLOS DE AMINAS AROMÁTICAS, ADAPTADO DE [2]	28
FIGURA 2. 21 REPRESENTAÇÃO DE UMA REAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DE UMA FENALKAMINA, ADAPTADO DE [2]	29
FIGURA 2. 22 REAÇÃO ENTRE UM EPÓXI COM UM ÁCIDO CARBOXÍLICO, ADAPTADO DE [2]	29
FIGURA 2. 23 REAÇÃO DE CURA ENTRE UM EPÓXI E UM ANIDRIDO CÍCLICO, ADAPTADO DE [2]	29
FIGURA 2. 24 EXEMPLO DA REAÇÃO DE CURA ENTRE UM HIDRÓXIDO FENÓLICO COM UMA RESINA EPÓXI DE ALTO PESO MOLECULAR, ADAPTADO DE [2]	30
FIGURA 3. 1 EXEMPLO DA MOVIMENTAÇÃO DO VAPOR DE ÁGUA E ÁGUA LÍQUIDA NA ESTRUTURA MICROPOROSA DO BETÃO, ADAPTADO DE [12]	32
FIGURA 3. 2 DESCRIÇÃO DE UMA BOLHA NUM PAVIMENTO DE BETÃO ONDE NELE FOI APLICADO UM COATING IMPERMEÁVEL, ADAPTADO DE [12]	32
FIGURA 3. 3 EXEMPLO DE UMA CÉLULA OSMÓTICA NUM PAVIMENTO EM BETÃO COM UM REVESTIMENTO IMPERMEÁVEL, ADAPTADO DE [11]	34
FIGURA 3. 4 EXEMPLO DO FENÓMENO DE SANGRAMENTO NUM PAVIMENTO, ADAPTADO DE [15].	35
FIGURA 3. 5 BOLHAS OSMÓTICAS NUM PAVIMENTO COM UMA BOA APLICAÇÃO DE COATINGS, ADAPTADO DE [16].	36
FIGURA 3. 6 EXEMPLO DE COMO O MECANISMO DE REVESTIMENTO “RESPIRÁVEL” FUNCIONA, ADAPTADO DE [12]	37
FIGURA 3. 7 EXEMPLO DE FUNCIONAMENTO DE UM REVESTIMENTO BARREIRA DE VAPOR, ADAPTADO DE [12]	38

FIGURA 4. 1 TABULEIRO COM OS SUPORTES (ESQUERDA), PEÇA SUBMERSA COM 1 CM ACIMA DO NÍVEL DA ÁGUA (DIREITA)	40
FIGURA 4. 2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS, ADAPTADO DA NORMA EN 13578 [17].	42
FIGURA 4. 3 EXEMPLO DO ESQUEMA DO TESTE PENDULAR (ESQUERDA), E DE UM TESTE KÖNIG (DIREITA)S. ADAPTADO DE [18]	43
FIGURA 4. 4 PÊNDULO PERSOZ (ESQUERDA) VS PÊNDULO KÖNIG (DIREITA), ADAPTADO DE [19]	44
FIGURA 4. 5 APLICADOR DE 150MM E RETÂNGULO DE VIDRO (ESQUERDA), AMOSTRA APLICADA E PRONTA PARA TESTE (DIREITA)	45
FIGURA 4. 6 VISCOSÍMETRO STORMER MYR VR2000	46
FIGURA 4. 7 PICNÓMETRO DE 50CM ³	47
FIGURA 4. 8 APLICADOR DE 76MM PARA FORMAÇÃO DE RÉGUAS DE SECAGEM	48
FIGURA 4. 9 TIRA DE VIDRO APÓS UM TESTE DE SECAGEM (ESQUERDA), REGISTRADOR DE SECAGEM BK DRYING RECORDER (DIREITA)	49
FIGURA 4. 10 FASES DE SECAGEM PELA UTILIZAÇÃO DE UM REGISTRADOR DE SECAGEM, ADAPTADO DE [22]	49
FIGURA 4. 11 PEÇA REVESTIDA PRONTA PARA O TESTE DE PULL-OFF	51
FIGURA 4. 12 EQUIPAMENTO DE TENSÃO PARA A REALIZAÇÃO DE TESTES DE PULL-OFF (ESQUERDA) E UM EXEMPLO DE UMA FALHA NO SUBSTRATO DE UM TESTE DE PULL-OFF (DIREITA)	52
FIGURA 4. 13 AMOSTRA DE REVESTIMENTO (ESQUERDA), DURÓMETRO SHORE D (DIREITA)	52
FIGURA 4. 14 EXEMPLO DE UM TESTE DE NIVELAMENTO, ADAPTADO DE [28]	54
FIGURA 4. 15 EXEMPLO DE UM TESTE DE ESCORRIMENTOS, ADAPTADO DE [28]	54
FIGURA 4. 16 EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A REALIZAÇÃO DOS TESTES DE DUREZA A LÁPIS, DA ELCOMELER55	
FIGURA 4. 17 ESCALA DE DUREZA DOS LÁPIS, ADAPTADO DE [29]	55
FIGURA 4. 18 EXEMPLO DE UMA APLICAÇÃO PARA UM ENSAIO DE FLEXIBILIDADE	56
FIGURA 4. 19 MANDRIL CÓNICO	56
FIGURA 4. 20 ESQUEMA DE UM ENSAIO DE EMBUTIMENTO, ADAPTADO DE [31]	57
FIGURA 4. 21 EXEMPLO DE UM TESTE À ABRASÃO, ADAPTADO DE [32]	58
FIGURA 4. 22 EXEMPLO DE UMA AMOSTRA PARA A REALIZAÇÃO DE UM TESTE DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO	59
FIGURA 4. 23 ESQUEMA DO EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A REALIZAÇÃO DE TESTES DE IMPACTO, ADAPTADO DE [33]	60
FIGURA 5. 1 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES OBTIDOS NO TESTE DE DUREZA PENDULAR.....	64
FIGURA 5. 2 FOTOGRAFIA DA APLICAÇÃO DO SISTEMA D NUM SUBSTRATO SUBMERSO, COM BASE NOS PROCEDIMENTOS DESCRITOS NO CAPÍTULO 4	65
FIGURA 5. 3 GRÁFICO REPRESENTATIVO DOS VALORES OBTIDOS DA DUREZA PENDULAR AO LONGO DE 14 DIAS	68
FIGURA 5. 4 FOTOGRAFIA DO ENSAIO NUM SUBSTRATO SUBMERSO APLICADO COM A FORMULAÇÃO 7470.B269	
FIGURA 5. 5 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE DUREZA PENDULAR VS O TEMPO ENTRE OS SISTEMAS E1 E E6	72
FIGURA 5. 6 FOTOGRAFIA DOS ENSAIOS DA APLICAÇÃO DO SISTEMA E1, À ESQUERDA, E O E6, À DIREITA.....	73
FIGURA 5. 7 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE DUREZA PENDULAR VS O TEMPO ENTRE OS SISTEMAS DE PROMOTORES DE ADERÊNCIA.	75
FIGURA 5. 8 FOTOGRAFIA DO ENSAIO SUBMERSO DO SISTEMA B3	76
FIGURA 5. 9 FOTOGRAFIA DO ASPETO VISUAL DOS DIFERENTES SISTEMAS DE REVESTIMENTO COM ABSORVEDORES DE HUMIDADE – B6: SUPERIOR ESQUERDO; B7: SUPERIOR DIREITO; B8: INFERIOR.....	78
FIGURA 5. 10 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE DUREZA PENDULAR VS TEMPO ENTRE OS SISTEMAS COM DIFERENTES RAZÕES DE EQUIVALENTES	80
FIGURA 5. 11 DIFERENÇAS VISUAIS ENTRE O SISTEMA R1 E O SISTEMA R5.....	81

FIGURA 5. 12 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE DUREZA PENDULAR VS TEMPO ENTRE OS SISTEMAS DE PVC	84
FIGURA 5. 13 ASPETO VISUAL DOS DIFERENTES SISTEMAS DE PVC	85
FIGURA 5. 14 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE DUREZA PENDULAR VS TEMPO ENTRE OS DIFERENTES SISTEMAS DO ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE PVC E A RAZÃO DE EQUIVALENTES.....	88
FIGURA 5. 15 ASPETO VISUAL DOS DIFERENTES SISTEMAS – 7504.1: SUPERIOR ESQUERDO; 7504.2; SUPERIOR DIREITO; 7504.3: INFERIOR ESQUERDO; 7504.4; INFERIOR DIREITO	89
FIGURA 5. 16 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE DUREZA PENDULAR VS TEMPO ENTRE OS SISTEMAS DE DIMINUIÇÃO DE VISCOSIDADE COM O SISTEMA DA FORMULAÇÃO ESCOLINHA	91
FIGURA 5. 17 ASPETO VISUAL DOS SISTEMAS DE DIMINUIÇÃO DA VISCOSIDADE – 7504.5: ESQUERDO; 7504.6: DIREITO;	92
FIGURA 5. 18 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS VALORES DE DUREZA PENDULAR VS TEMPO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS.....	95
FIGURA A. 1 EXEMPLOS DOS DIFERENTES TIPOS DE FRATURAS – SUPERIOR ESQUERDO: ADESIVA; SUPERIOR DIREITO; FALHA NA COLA COM UM POUCO DE FALHA NO SUBSTRATO; INFERIOR: FALHA NO SUBSTRATO.	103
FIGURA C. 1 VALORES OBTIDOS NO TESTE DE DUREZA PENDULAR PARA OS SISTEMAS DE ABSORVEDORES DE HUMIDADE	110
FIGURA C. 2 ASPETOS VISUAIS DOS SISTEMAS R2: SUPERIOR ESQUERDO; R3: SUPERIOR DIREITO E R4: INFERIOR, NOS SUBSTRATOS SUBMERSOS.....	112
FIGURA C. 3 RÉGUA DE SECAGEM DO SISTEMA PVC0,3.....	113

Índice de Tabelas

TABELA 5. 1 DIFERENTES SISTEMAS UTILIZADOS E AS SUAS CARACTERÍSTICAS	62
TABELA 5. 2 RESULTADOS RELATIVOS AOS TESTES DE ADERÊNCIA.....	63
TABELA 5. 3 RESUMO DOS VALORES DOS SISTEMAS EXISTENTES NO MERCADO	65
TABELA 5. 4 DIFERENTES RESINAS UTILIZADAS.....	66
TABELA 5. 5 RESULTADOS DOS TESTES DE PULL-OFF PARA AS DIFERENTES RESINAS	67
TABELA 5. 6 RESUMO DO ENSAIO DAS RESINAS	69
TABELA 5. 7 DIFERENTES AMINAS UTILIZADAS.....	70
TABELA 5. 8 VALORES OBTIDOS NOS TESTES DE ADERÊNCIA PARA OS SISTEMAS COM DIFERENTES ENDURECEDORES	71
TABELA 5. 9 RESUMO DO ENSAIO AOS SISTEMAS COM DIFERENTES ENDURECEDORES	72
TABELA 5. 10 DIFERENTES TIPOS DE PROMOTORES DE ADERÊNCIA UTILIZADOS.....	73
TABELA 5. 11 VALORES DOS TESTES DE ADESÃO NAS DIFERENTES FORMULAÇÕES DO ENSAIO DOS PROMOTORES DE ADERÊNCIA	74
TABELA 5. 12 RESUMO DO ENSAIO DOS PROMOTORES DE ADERÊNCIA	75
TABELA 5. 13 DIFERENTES VALORES OBTIDOS NOS TESTES DE ADESÃO PARA AS FORMULAÇÕES COM DIFERENTES ADSORVEDORES DE HUMIDADE.....	77
TABELA 5. 14 DIFERENTES VALORES DA RAZÃO ENTRE OS EQUIVALENTES	79
TABELA 5. 15 DIFERENTES VALORES OBTIDOS NOS TESTES DE ADESÃO PARA OS SISTEMAS DE DIFERENTES RAZÕES DE EQUIVALENTES	79
TABELA 5. 16 RESUMO DOS ENSAIOS RELATIVOS AOS SISTEMAS COM DIFERENTES RAZÕES DE EQUIVALENTES ..	82

TABELA 5. 17 DIFERENTES VALORES OBTIDOS NOS TESTES DE ADESÃO PARA OS SISTEMAS DE PVC.....	83
TABELA 5. 18 RESUMO DOS VALORES OBTIDOS NOS ENSAIOS RELATIVAMENTE AO PVC.....	86
TABELA 5. 19 CARACTERIZAÇÃO DAS DIFERENTES COMBINAÇÕES ENTRE PVC E RAZÕES DE EQUIVALENTES	87
TABELA 5. 20 RESUMO DOS VALORES OBTIDOS PARA AS DIFERENTES COMBINAÇÕES ENTRE PVC E RAZÃO DE EQUIVALENTES	90
TABELA 5. 21 DIFERENTES VALORES DE DILUENTE REATIVO ADICIONADO E O SEU RESPECTIVO SISTEMA	90
TABELA 5. 22 RESUMO DOS VALORES OBTIDOS PARA OS DIFERENTES SISTEMAS DE DIMINUIÇÃO DA VISCOSIDADE	93
TABELA 5. 23 REPRESENTAÇÃO DE ALGUNS TESTES PARA CERTIFICAÇÃO DE UMA FORMULAÇÃO COM OS SEUS RESPECTIVOS VALORES.....	93
TABELA A. 1 VALORES OBTIDOS PARA OS SISTEMAS COMERCIALIZADOS ATUALMENTE.....	104
TABELA A. 2 VALORES OBTIDOS NOS TESTES DE DUREZA PENDULAR PARA OS SISTEMAS COMERCIALIZADOS ATUALMENTE	104
TABELA B. 1 VALORES DA QUANTIDADE, EM GRAMAS, DE FORMULAÇÃO A APLICAR EM TODOS OS ENSAIOS...105	
TABELA C. 1 VALORES DOS RESULTADOS DE DUREZA PENDULAR DURANTE 14 DIAS	107
TABELA C. 2 VALORES OBTIDOS PARA OS DIFERENTES TESTES REALIZADOS NO ENSAIO DAS RESINAS.....	107
TABELA C. 3 VALORES PARA VÁRIOS TESTES PARA OS SISTEMAS DAS AMINAS	108
TABELA C. 4 VALORES OBTIDOS NO TESTE DE DUREZA PENDULAR PARA O ENSAIO DAS AMINAS.....	108
TABELA C. 5 VALORES OBTIDOS EM DIFERENTES TESTES PARA OS SISTEMAS DE PROMOTORES DE ADERÊNCIA .109	
TABELA C. 6 VALORES OBTIDOS NO TESTE DE DUREZA PENDULAR PARA OS SISTEMAS DE PROMOTORES DE ADERÊNCIA	109
TABELA C. 7 VALORES OBTIDOS EM DIFERENTES TESTES PARA OS SISTEMAS DE ADSORVEDORES DE HUMIDADE	109
TABELA C. 8 VALORES OBTIDOS NO TESTE DE DUREZA PENDULAR PARA OS SISTEMAS DE ABSORVEDORES DE HUMIDADE	110
TABELA C. 9 VALORES OBTIDOS NOS DIFERENTES TESTES PARA OS SISTEMAS COM DIFERENTES RAZÕES DE EQUIVALENTES.	111
TABELA C. 10 VALORES OBTIDOS NO TESTE DE DUREZA PENDULAR PARA OS SISTEMAS DE DIFERENTES RAZÕES DE EQUIVALENTES	111
TABELA C. 11 VALORES OBTIDOS NOS DIFERENTES TESTES PARA OS SISTEMAS DE PVC.....	112
TABELA C. 12 VALORES OBTIDOS NO TESTE DE DUREZA PENDULAR PARA OS SISTEMAS DE PVC	113
TABELA C. 13 VALORES OBTIDOS NOS DIFERENTES TESTES PARA OS DIFERENTES SISTEMAS	114
TABELA C. 14 VALORES OBTIDOS NO TESTE DE DUREZA PENDULAR PARA OS DIFERENTES SISTEMAS	114
TABELA C. 15 VALORES OBTIDOS NOS DIFERENTES TESTES PARA OS SISTEMAS DE DIMINUIÇÃO DE VISCOSIDADE	115
TABELA C. 16 VALORES OBTIDOS NO TESTE DE DUREZA PENDULAR PARA OS SISTEMAS DE DIMINUIÇÃO DE VISCOSIDADE.....	115
TABELA D. 1 VALORES PARA A DENSIDADE E VISCOSIDADE RELATIVOS A CADA COMPONENTE DO SISTEMA.	116
TABELA D. 2 VALORES PARA A DUREZA PENDULAR A DIFERENTES TEMPERATURAS E PARA A DUREZA SHORE D116	
TABELA D. 3 VALORES DO TESTE DE EMBUTIDO.....	116
TABELA D. 4 VALORES DO TESTE DE ABRASÃO TABER.....	116

1. Introdução

1.1 Empresa acolhedora

Em 1920 Diogo Barbot funda, através de uma fábrica localizada em Santo Ildefonso, uma empresa familiar tendo como pilares fundamentais o rigor, a segurança e a qualidade. Essa empresa seria então a Barbot, em homenagem ao seu fundador [1].

Nos anos seguintes iria proceder-se à afirmação da empresa no mercado, devido a isto em 1958 é construída uma nova fábrica em Laborim e 4 anos mais tarde, em 1962, nasce uma das marcas mais conhecidas de tinta – a Barbot Dioplaste [1].

Contudo em 1981 ocorre um grave acidente, um violento incêndio devasta a fábrica mãe da empresa em Santo Ildefonso. Porém esse acontecimento não constrangeu a empresa, pelo contrário, isso serviu como catalisador para iniciar um novo ciclo, em 1982 procedeu-se a uma mudança de instalações com destino a Vila Nova de Gaia e foram adotadas novas políticas, sendo elas políticas de aquisição e de desenvolvimento de parcerias chave com o objetivo final de fortalecer a marca da empresa. Devido a isso nas décadas seguintes a Barbot prosseguiu com a expansão da sua marca, tanto a nível de distribuição, tendo uma equipa comercial capaz de cobrir toda a área continental, como a nível de produtos, seja no melhoramento da capacidade produtiva como no lançamento de novos produtos, e ainda de instalações, levando a Barbot a quadruplicar os seus armazéns e à criação de uma segunda fábrica em Gaia [1].

O grupo Barbot é constituído por seis empresas sendo elas a Barbot Portugal, Barbot Angola, Barbot Moçambique, Barbot Cabo Verde, a *Jallut* Pinturas e ainda a Diera, isto indica o quão bem a empresa se encontra tanto na Europa, através da comercialização dos seus produtos em países como Portugal, Espanha, França e Bélgica, e ainda em África, estando bem representada em Angola, Cabo Verde e Moçambique, sendo assim uma referência no mercado no setor de decoração e renovação de interiores [1].

1.2 Tema

É possível encontrar tintas ou revestimentos em praticamente todos os lugares. Seja nas casas de cada um ou no local de trabalho, em móveis, em equipamentos diversos como frigoríficos e máquinas de lavar, seja ainda ao ar livre, em pavimentos, em carros, em edifícios, em superestruturas como pontes e monumentos. Se ainda se quiser ir mais longe é possível

encontrar com uma examinação cuidada, tintas ou revestimentos em CDs e DVDs, equipamentos médicos como cateteres e materiais cirúrgicos, óculos de leitura, dispositivos eletrónicos como tablets e telemóveis. Existem assim aplicações quase ilimitadas onde é possível utilizar tintas ou revestimentos, uma vez que elas fornecem as seguintes características aos produtos [2]:

- Apelo estético e ainda adicionam um valor decorativo às superfícies e produtos;
- Proteção contra danos causados devido ao meio onde os produtos, aos quais vai ser aplicado a tinta ou revestimento, estão inseridos;
- Características específicas aos produtos onde vão ser aplicados.

Assim, é possível dizer que as tintas ou revestimentos são um produto que só funcionam em conjunto com outros, ou seja, é um produto que irá apoiá-lo tornando-o mais atraente, mais durável, mais seguro, entre outras características que irão acrescentar valor aos produtos onde são aplicados. Por exemplo o interior de uma unidade hospitalar deve possuir uma tinta com propriedades antimicrobianas enquanto, simultaneamente, mantém uma forma apelativa, ou ainda o exemplo de pavimento de ginásio ou pavimentos de unidades de saúde, que para além de manterem o seu apelo estético devem possuir propriedades protetivas e ainda uma propriedade específica – serem antiderrapantes [2].

Para dar tais propriedades, as tintas possuem formulações que podem variar de tinta para tinta. É aqui que o presente trabalho se insere, mais concretamente na formulação de uma tinta que consiga manter as suas características quando aplicadas a superfícies onde por norma são difíceis de serem aplicadas. São exemplo destas superfícies o betão mal curado, o betão com humidade em excesso, o betão com endurecedores de superfície e os substratos cerâmicos. Nos dias que correm é importante a existência de soluções robustas e versáteis, podendo assim dar aos clientes formas de concretizar as suas criações.

1.3 Estrutura da tese

O presente trabalho está dividido em seis capítulos como a introdução do tema, conceitos intrínsecos ao tema, descrição experimental, discussão de resultados e por fim conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

No primeiro capítulo é realizada uma introdução onde é feito o enquadramento do projeto e as diferentes áreas sobre as quais este pode incidir. A empresa acolhedora para o desenvolvimento da tese foi ainda alvo de uma breve descrição neste capítulo.

Com o intuito de contextualizar o estudo realizado, os fundamentos que serviram de base para o seu desenvolvimento são descritos no segundo e terceiro capítulo. No segundo capítulo são abordados assuntos como a constituição de uma tinta, com uma breve explicação da função que estes têm na tinta, as diferenças entre resinas termoplásticas e termoendurecíveis e ainda uma descrição sobre tintas que curam por reação química, ou seja, tintas de dois componentes. O terceiro capítulo está mais focado no objetivo do presente trabalho, sendo este a eliminação da existência de bolhas osmóticas de revestimentos para betão húmido. Para finalizar este capítulo são referidas algumas soluções como revestimentos respiráveis e barreira de vapor de humidade (que será a principal solução neste projeto).

No capítulo quatro, são descritas as atividades desenvolvidas ao nível de formulação, aplicação e análise dos revestimentos testados de uma forma aprofundada. Neste capítulo é então explicada a forma de preparação de amostras para a aplicação de revestimentos e todos os testes realizados na amostra assim como no revestimento formulado. Os testes descritos são então a dureza pendular, viscosidade Stormer, secagem, determinação da massa volúmica e por fim testes de adesão.

O capítulo cinco é relativo aos resultados e discussão de todos os resultados obtidos relativamente ao projeto. Com o objetivo de encontrar uma formulação em que se atinja os resultados pretendidos, foram analisados vários testes com diferentes componentes na formulação, como a resina, aditivos, amina, etc., apresentados no capítulo 4. É ainda realizado uma discussão acerca dos resultados obtidos.

A conclusão em conjunto com as sugestões futuras de trabalho a realizar será a composição do sexto e último capítulo deste relatório. Nele vão ser encontradas as conclusões sobre os resultados obtidos e os métodos utilizados. O capítulo encerra com algumas propostas a realizar em trabalhos futuros.

2. Tintas

Segundo a norma *EN ISO 4618*, uma tinta é definida como “um produto de pintura pigmentado que, quando aplicado sobre um substrato, forma uma película opaca que tem propriedades protetoras, decorativas ou técnicas específicas” [3].

As tintas são assim misturas líquidas, em regra geral, uma vez que podem também ser misturas em pó, que são espalhadas sobre uma superfície como uma camada fina uniforme que seca, tornando-se assim uma película dura e aderente. Após a aplicação, a película líquida é então convertida em um revestimento seco e aderente através de um processo de secagem física ou de cura química. A natureza dos filmes formados depende da composição da tinta, e varia, por exemplo, de transparente a opaca, brilhante a mate, entre outros aspetos. Assim sendo as matérias-primas que compõem as tintas podem ser separadas em 4 grupos – Resinas/Ligantes; Pigmentos/cargas; Aditivos e Solventes [2].

Tendo em conta a vasta diversidade de tintas que existem no mercado, não é surpreendente que para diferentes tintas existam diferentes formulações, ou seja, a composição das matérias-primas das tintas influenciam muito o propósito final da mesma [2].

2.1 Pigmentos/cargas

De acordo com a norma *EN ISO 4618*, um pigmento é definido como: “material corante, geralmente na forma de partículas finas, que é praticamente insolúvel no meio de suspensão e que é utilizado devido às suas propriedades óticas, protetoras e/ou decorativas” [3].

Os **pigmentos** são partículas insolúveis muito finas com um índice refrativo elevado, tipicamente $>1,70$, podendo ser coloridas ou até mesmo brancas. Os pigmentos por norma são dispersos de forma uniforme na resina que constitui a tinta, transmitindo assim a cor e opacidade à película curada. Devido a isso, a cor e a opacidade são as funções primárias dos pigmentos [2].

Alguns pigmentos como por exemplo os pigmentos de cromo, zinco e fosfato apresentam algumas propriedades funcionais como a resistência à corrosão, resistência à luz UV e ainda propriedades anti incrustantes, esta última propriedade é comum estar presente em tintas de casco de navios. Os pigmentos são ainda usados com o propósito de controlar a reologia, a durabilidade exterior e as propriedades mecânicas das películas [2].

Os pigmentos são classificados com base na sua origem podendo ela ser natural ou sintética, existindo assim pigmentos orgânicos e inorgânicos. [2].

As **cargas**, podendo ser ainda referidas como enchimentos, são, na sua maioria, pós brancos finos com um baixo índice refrativo ($<1,70$), devido a isto estes componentes não são considerados pigmentos, razoavelmente inertes quimicamente e, geralmente a sua utilização na formulação de tintas e revestimentos é bastante comum, pois servem como uma forma de reduzir os custos de produção sem causar perturbações das características das formulações tendo como principal função ocupar o maior volume possível na película de revestimento. Contudo nos dias de hoje existem cargas que também são utilizadas para modificar e/ou melhorar certas características juntamente com o desempenho dos revestimentos [2].

A utilização das cargas exige uma elevada ponderação sobre o tipo e a quantidade deste componente que vai ser implementada nas formulações, visto que é possível realizar alterações em algumas das propriedades-chave dos revestimentos tais como a reologia, propriedades anti sedimentação, controlo de brilho (se a tinta/revestimento fica com um acabamento brilhante ou mate) e ainda na resistência mecânica do revestimento, reforçando-a, a um custo relativamente baixo [2].

As cargas são geralmente produzidas através da moagem de minerais naturais e, em alguns casos, são produzidos sinteticamente por intermédio de um processo de precipitação. Por norma, as cargas são mais grossas do que os pigmentos brancos e estão disponíveis em graus que variam de grosso (até $250\ \mu\text{m}$), finos (10 a $50\ \mu\text{m}$) e ainda ultrafinos ($<5\ \mu\text{m}$). Estes componentes possuem diversas formas, estando elas descritas na figura 2.1 [2].

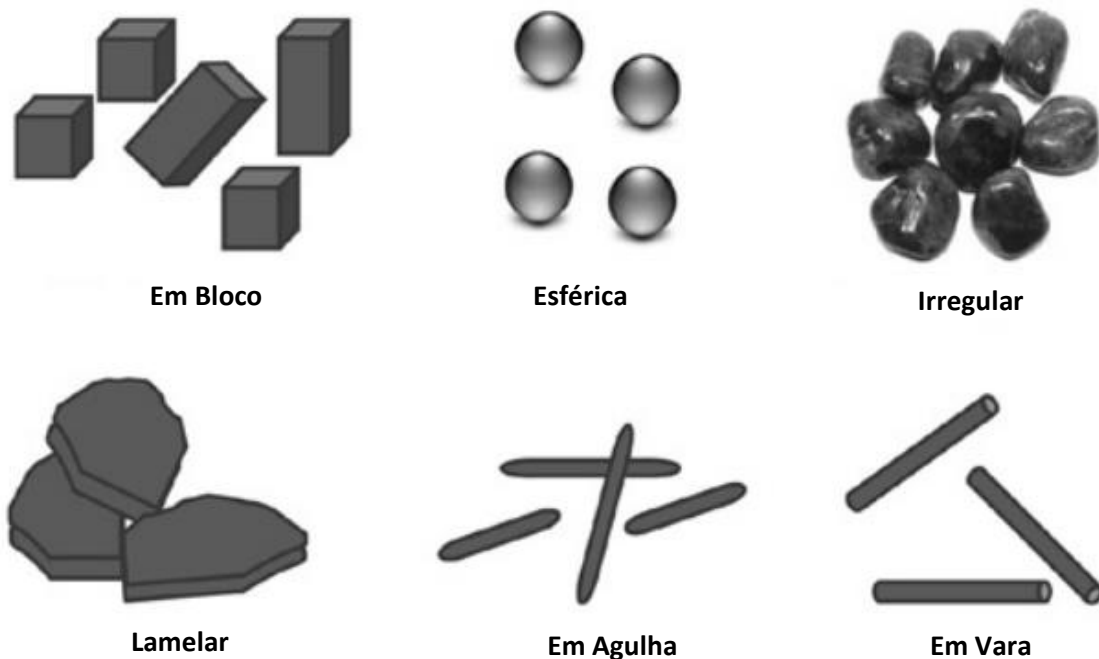


Figura 2. 1 Diferentes formatos de cargas, adaptado de [2]

O seu formato é importante pois este também possui uma influência em determinadas propriedades dos revestimentos. Por exemplo, as cargas com um formato em agulha permitem uma redução do brilho das tintas através da produção de irregularidades na superfície dos revestimentos devido ao facto de se sobressaírem neles, isto permite ainda uma melhor adesão na aplicação de revestimentos subsequentes, fazendo com que os produtos com este tipo de carga sejam bons para revestimentos intermediários ou primários. Outro exemplo desta influência encontra-se nas cargas lamelares, estas são caracterizadas por serem compostos finos em forma de lamela, elas possuem uma tendência para se sobreporem umas nas outras fazendo com que os revestimentos com este tipo de carga possuam uma maior impermeabilidade à água e ao vapor de água [2].

As cargas que são mais utilizadas na indústria das tintas podem ser agrupadas nos seguintes grupos [2]:

- Carbonatos, sendo os mais comuns o Carbonato de Cálcio (CaCO_3) e a Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$);

- Sílica (SiO_2);

- Sulfatos, tendo o Sulfato de Bário (BaSO_4) como a carga mais utilizada;

- Silicatos, como é o exemplo do Silicato de magnésio ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), mais conhecido por talco.

A **concentração do volume de pigmentos**, ou **PVC** (*Pigment volume concentration*), é uma característica importante que incorpora as tintas e revestimentos. Através do PVC é possível correlacionar e até mesmo realizar previsões relativamente às propriedades de uma tinta/revestimento por intermédio da sua composição [4,5].

A ISO 4618 define o PVC como sendo a relação entre o volume de pigmento e o volume de cargas num filme de revestimento ao volume agregado de matéria não volátil, ou seja, o PVC é a razão do volume do pigmento com o volume total do revestimento sólido, em percentagem de volume. O volume de pigmento é a soma dos volumes de pigmentos e cargas. O cálculo do PVC pode ser então realizado pela equação 2.1 [4,5]:

$$PVC = \frac{V_P + V_F}{V_P + V_F + V_{Bm}} * 100 (\%) \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde:

V_p -Volume dos pigmentos

V_F -Volume das cargas

V_{Bm} -Volume das resinas/ligantes

Os volumes são calculados através do quociente da massa com a massa volúmica pela equação 2.2.

$$V = \frac{m}{\rho} \text{ Equação 2.2}$$

Os valores da massa volúmica relativos aos pigmentos e às cargas por norma encontram-se discriminados na ficha de segurança do fabricante.

Pela equação do cálculo do PVC é possível ver o quanto este parâmetro é afetado pelo tipo e quantidade de cargas utilizadas, indicando assim a importância de uma boa ponderação relativamente aos pigmentos e cargas a utilizar [5].

O PVC por si só já é um parâmetro muito significativo. Contudo para uma interpretação realmente significativa é necessário algo mais, sendo isso a **concentração crítica do volume de pigmentos**, ou **CPVC** (*Critical Pigment Volume Concentration*) [5].

A ISO 4618 abrange não só a concentração do volume de pigmentos, mas também a concentração crítica do volume de pigmentos (CPVC). O CPVC é definido como o PVC no qual a resina/ligante apenas preenche os vazios entre partículas sólidas adjacentes de pigmento, carga, etc. num filme de revestimento. Acima deste ponto, uma série de propriedades experimentam alterações significativas, como o brilho, porosidade, resistência à esfrega, entre outros [5].

De forma a simplificar o resto do tópico, os termos "pigmentos e cargas" serão apenas referidos como "pigmentos". Existem assim três possíveis estados de PVC relativamente ao CPVC, podendo este ser [5]:

- **PVC abaixo do CPVC**, o excesso de resina/ligante presente na formulação envolve completamente as superfícies do pigmento e preenchendo os espaços vazios dentro das partículas, tal como visível na figura 2.2. Neste caso, o excesso de resina/ligante produz um filme brilhante, sendo a sua porosidade, em teoria, zero;

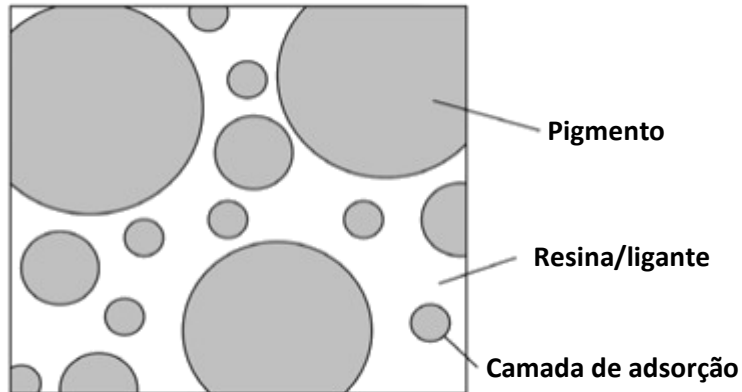


Figura 2. 2 Representação esquemática quando o valor de PVC < CPVC, adaptado de [5]

- **PVC igual ao CPVC**, à medida que o PVC se aproxima em direção ao CPVC, o volume de resina/ligante livre diminui. Devido a isso as partículas de pigmento aproximam-se ao mesmo ritmo da diminuição de volume. No CPVC não existe excesso de resina/ligante, uma vez que as partículas de pigmento se encontram em constante contacto, sendo que as suas superfícies ainda estão completamente molhadas com resina/ligante, e dispersante (camada adsorvente). Quando isto se sucede o valor da porosidade é teoricamente zero, pois tal como mostra a figura 2.3, a camada adsorvente irá manter as partículas do pigmento ligeiramente separadas enquanto a resina/ligante preenche os espaços vazios existentes entre elas. Estes tipos de filmes exibem nas superfícies de revestimento um aspeto mate;

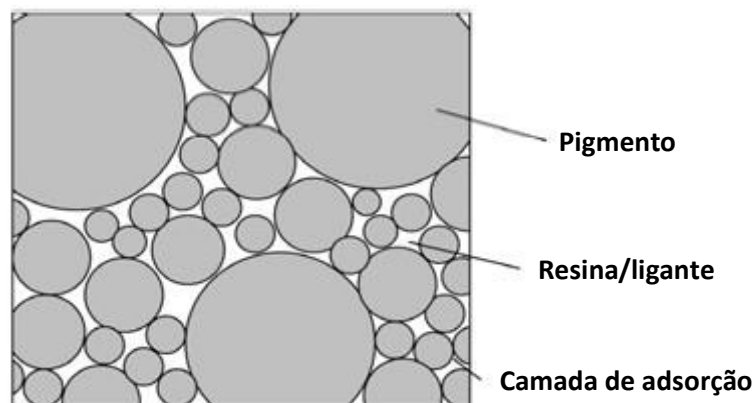


Figura 2. 3 Representação esquemática quando o valor de PVC é igual ao do CPVC, adaptado de [5]

- **PVC maior que o CPVC**, os valores de PVC continuam a aumentar ultrapassando, a certo ponto, os de CPVC. Com isto a película do filme carece de resina/ligante para preencher os vazios entre partículas de pigmento, levando assim à existência de inclusões porosas. O aumento da porosidade ou PVC provoca diminuição em propriedades como a resistência

mecânica, e a resistência a condições climáticas. Isto acontece porque não existe resina/ligante suficiente para fechar as superfícies do pigmento, tal como é observado na figura 2.4, ficando assim diretamente exposto à radiação UV. Por esta razão, os revestimentos formulados de forma excessivamente crítica são recomendados apenas para aplicações interiores.

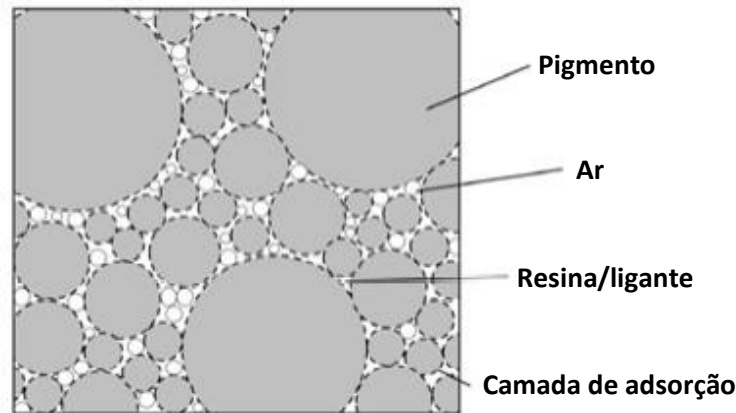


Figura 2. 4 Representação esquemática quando o valor de PVC é superior ao do CPVC, adaptado de [5]

A determinação do valor de CPVC pode ser realizada de diversas maneiras, seja através de meios teóricos (por meio de cálculos) ou por meios empíricos. Para calcular o valor de CPVC é utilizada a equação 2.3 [5]:

$$CPVC = \frac{1}{1 + \frac{\rho_P}{\rho_B} + \frac{OA}{100}} * 100(\%) \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde:

OA – Absorção de óleo

P_p– Densidade da mistura de pigmentos e cargas

P_B – Densidade da resina/ligante

Contudo este cálculo torna-se progressivamente mais difícil à medida que se vai aumentando a quantidade de pigmentos (P) e de cargas (F) na formulação do revestimento, não em % de formulação, mas sim em diferentes tipos de cargas e pigmentos. Este aumento de dificuldade acontece visto que cada um deles contribuem no cálculo do CPVC. Esta dificuldade acontece uma vez que o cálculo necessita dos valores da massa volúmica e da absorção de óleo da mistura pigmento/cargas, e este valor só pode ser estimado. A existência da aproximação da variável OA leva a erros significativos no cálculo de CPVC se as partículas de pigmento e de cargas são de tamanho e forma diferentes [5].

Relativamente aos meios empíricos, os dois métodos mais comuns para determinar o CPVC funcionam através da medição da tensão e da porosidade de um filme de tinta, respetivamente, sobre uma determinada gama de PVC [5].

O método da tensão do filme baseia-se no facto de esta tensão atingir o seu pico no ponto CPVC. Uma tira de material fino, como uma folha de policloreto de vinilo, por exemplo, é revestida de um lado e deixada a secar. A tensão do filme vai se desenvolver à medida que o revestimento seca, fazendo com que a folha dobre. A quantidade de distorção indica o grau de tensão da película, sendo que o ponto de máxima distorção indica o valor de CPVC [5].

O método de porosidade do filme é realizado através da forma como o valor da porosidade varia à medida que o PVC sobe para além do CPVC, regra geral o valor da porosidade aumenta. A porosidade torna-se visualmente aparente através da aplicação de uma solução de alcatrão (Gilsonite) na película de revestimento, o que deixa uma mancha permanente no local onde é absorvida. Quanto mais intensa a mancha, maior a porosidade do filme. A ausência de coloração significa que a película não é porosa, tendo nesse caso um valor de PVC inferior ao do CPVC [5].

2.2 Aditivos

Conforme a norma *EN ISO 4618*, um aditivo é definido como “qualquer substância adicionada em pequenas quantidades a um produto de pintura, para melhorar ou modificar uma ou mais propriedades” [3].

De forma a facilitar o fabrico, o armazenamento, a aplicação e de melhorar a durabilidade e o desempenho da tinta, é essencial incorporar aditivos. Os aditivos são compostos adicionados em pequenas quantidades (tendo no máximo 5 % em massa) que melhoram e/ou modificam as propriedades das tintas. Pode-se dizer que na formulação das tintas tudo o que não seja uma resina, um pigmento/carga, ou um solvente pode ser considerado um aditivo [2].

Por norma estes compostos incluem agentes dispersantes que ajudam a dispersar as partículas de pigmento no meio, aditivos de secagem que ajudam a secar mais rapidamente películas de tinta, plastificantes, estabilizadores UV, modificadores de reologia, conservantes, entre outros. Os seus tipos e quantidades devem ser cuidadosamente selecionados, uma vez que podem ser obtidos resultados não desejáveis quando a utilização de aditivos é inadequada, isto porque as formulações de tinta são bastante sensíveis à adição de aditivos e dos seus efeitos colaterais. A adição não cuidada destes leva a existência de uma adição em espiral onde se está

a adicionar aditivos de forma a anular as características não desejadas que os aditivos anteriores proporcionam, ou seja, é preciso ter bastante cuidado na adição, na pesagem e no cálculo de aditivos visto que os seus efeitos são muito significativos [2].

Para uma boa aplicação dos aditivos, o formulador de tintas deve ter um bom conhecimento sobre o papel dos aditivos e as suas interações com outros componentes da tinta [2].

De forma a se conseguir entender melhor o papel dos aditivos nas formulações de tinta é possível fazer uma analogia à sua utilização com a utilização de especiarias enquanto se cozinha, uma vez que uma pequena quantidade de uma especiaria específica pode alterar completamente o sabor final [2].

2.2.1 Promotores de Aderência

A adesão é uma propriedade muito importante dos revestimentos e pode influenciar muitas outras propriedades mecânicas e de desempenho, sendo a mais importante a resistência à corrosão, uma vez que um revestimento que não adere ao substrato não o pode proteger contra a corrosão. A má adesão do revestimento ao substrato pode provocar outros tipos de problemas como problemas de descasque [2].

Pode-se definir a adesão como a resistência do filme de revestimento à separação mecânica do substrato. Esta propriedade é influenciada por dois fatores: pelas características do substrato e pelas resinas/ligantes utilizadas na formulação. Relativamente à adesão ao substrato, esta pode ser melhorada através de tratamentos mecânicos de superfície, exemplos desse tipo de tratamentos são a lixagem, o tratamento de chama, entre outros. Não é possível realizar melhoramentos nas resinas/ligantes, contudo é possível melhorar as formulações através da utilização de aditivos - os promotores de adesão, alguns exemplos destes estão apresentados na figura 2.5 [2].

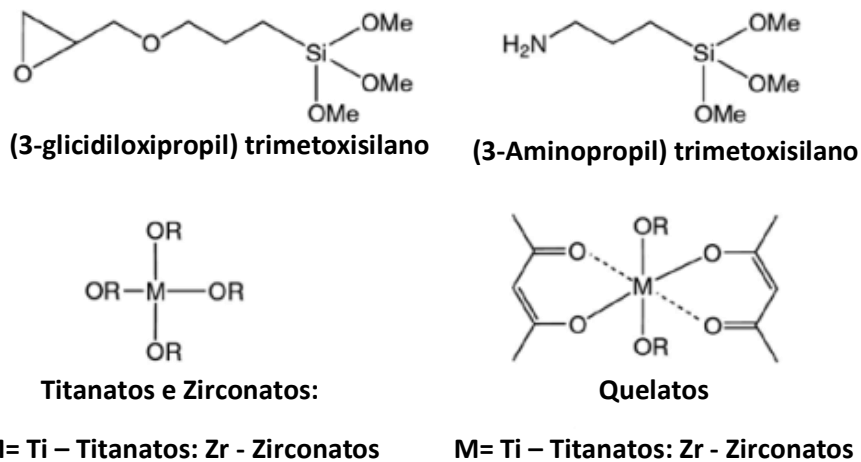


Figura 2. 5 Exemplos de promotores de aderência, adaptado de [2]

Os promotores de adesão trabalham através de um mecanismo comum associado à sua estrutura molecular única, que contém essencialmente dois grupos funcionais diferentes, um dos quais pode reagir com o substrato e o outro com a matriz polimérica da película de revestimento, a figura 2.6 ilustra este mecanismo. Isto resulta numa ponte química entre os dois através de fortes ligações covalentes, o que melhora a força adesiva [2].

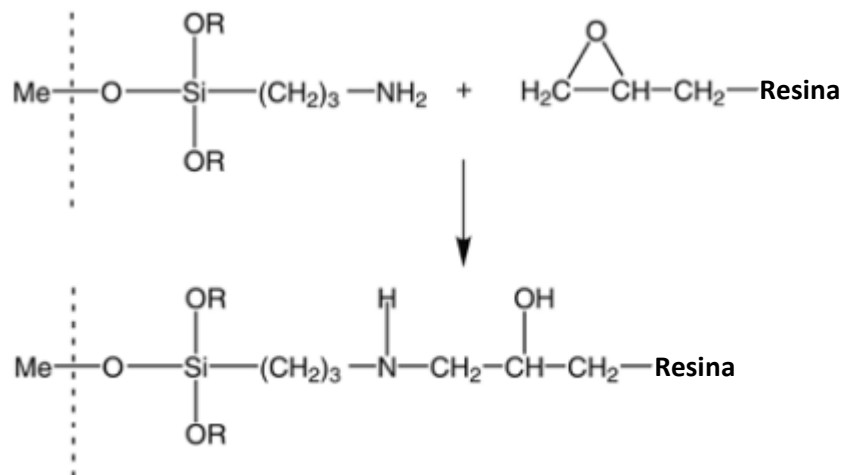


Figura 2. 6 Exemplo de uma ligação covalente um promotor de aderência, de silano, com um substrato. Adaptado de [4]

Os promotores da aderência mais utilizados nas formulações dos revestimentos são derivados de Silano, uma vez que estes estão bem estabelecidos na tecnologia adesiva. A hidrólise dos grupos de alcóxi produz grupos silanol reativos, grupos estes que podem reagir, por condensação, com os grupos hidróxilo nas superfícies dos metais (Me-OH), vidro (Si-OH), cargas minerais e materiais de construção (por exemplo, Si-OH, Ti-OH, Al-OH). O grupo funcional específico da matriz polimérica, irá possuir uma funcionalidade correspondente à resina/ligante, pode reagir com a resina/ligante de forma a produzir uma ligação covalente entre a

resina/ligante e a superfície inorgânica, exemplo disso é a figura 2.7 que mostra um exemplo deste tipo de ligação covalente produzida pela reação do aminosilano com uma resina epóxi [4].

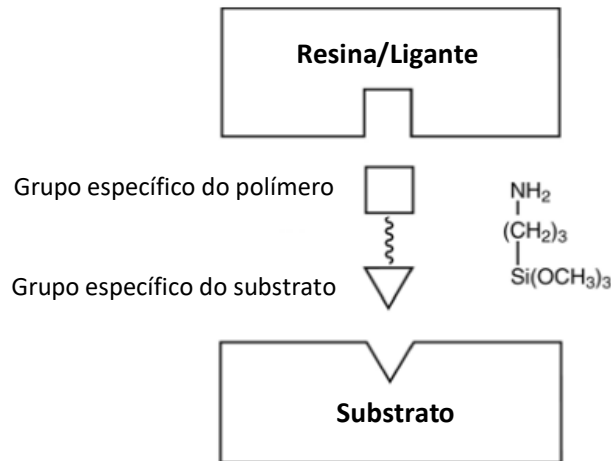


Figura 2. 7 Reação entre um promotor de aderência, silano, com uma resina epóxi, adaptado de [4]

Estes promotores de aderência podem possuir ainda diversas aplicações, sendo elas as seguintes [4]:

- Acoplamento de adesivos e selantes;
- Colagem adesiva e vedação de vidro, metais e materiais de construção;
- Acoplamento de resinas/ligantes e cargas minerais;
- Acoplamento de revestimentos (apenas para melhorar a adesão em condições húmidas).

A escolha de um silano apropriado para a respectiva resina/ligante pode melhorar a ligação entre a resina/ligante (curado) e as cargas. Assim, a difusão do vapor de água através do revestimento pode ser diminuída e a proteção contra a corrosão melhorada.

Contudo os promotores da aderência de silano podem reagir com vestígios de água em tintas solventes ou ainda com humidade atmosférica, que podem causar crateras no produto acabado. Devido a isso antes de se adicionar os promotores da aderência de silano, devem ser removidos vestígios de água e ainda evitar-se uma humidade excessivamente elevada.

Na figura 2.8 mostra-se a eficiência dos promotores de aderência de silano nos diferentes substratos podendo-se verificar que a eficiência é maior em substratos de vidro, menor em substratos de grafite, possuindo ainda uma boa eficácia noutros substratos [4].

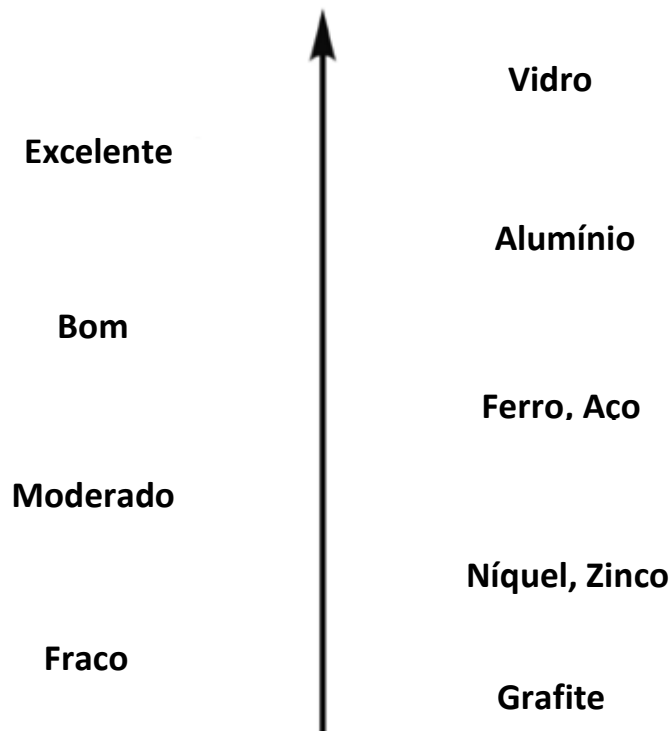


Figura 2. 8 Eficácia de promotores de aderência de silano em diferentes substratos, adaptado de [4]

2.2.2 Adsorvedores de Humidade

A humidade é algo que pode afetar a aplicação e a cura dos revestimentos, visto que alguns destes são sensíveis à humidade, como por exemplo revestimentos de poliuretano, ou revestimentos que contenham pigmentos metálicos (como zinco e alumínio). A forma como a humidade entra nos revestimentos acontece a partir da humidade dissolvida em solventes e/ou absorvida na superfície de pigmentos e cargas [2].

De forma a prevenir os potenciais problemas que a humidade provoca nestes sistemas, são utilizadas determinadas matérias-primas, secas e isentas de humidade, e ainda aditivos específicos - os adsorvedores de humidade. Estes removem qualquer tipo de vestígio de água na formulação e ainda previnem qualquer tipo de aparecimento de humidade na superfície do revestimento, “barrando” a sua entrada. A atuação destes aditivos abrange todo o processo, desde a formulação da tinta até à sua aplicação. Produtos de sílica gel são os exemplos mais comuns deste tipo de aditivos. Outros tipos de exemplos são ainda compostos baseados em alumino-silicatos, como é o caso dos peneiros moleculares e ainda os isocianatos monoméricos, como é o caso do PTSI (p-toluenosulfonil isocianato) [2].

2.3 Solvente

A norma *EN ISO 4618*, define um solvente como “líquido simples ou mistura de líquidos, volátil sob determinadas condições de secagem, e no qual o ligante é solúvel” [3].

Existem dois grandes tipos de solventes que irão ser a base na formulação das tintas, podendo estas assim serem de dois tipos - tintas de base aquosa, cujo solvente principal é a água ou tintas de base solvente, que utiliza compostos orgânicos como solvente principal. Este trabalho irá incidir mais sobre tintas de base solvente e devido a isso o foco no resto deste tópico e em diante será nessa direção.

Os solventes são usados como uma forma de controlar a viscosidade das tintas para uma aplicação aceitável das mesmas. São compostos voláteis que devem evaporar-se da película após a aplicação. Os solventes afetam outras propriedades como por exemplo o tempo de secagem, entre outros. De notar que muitos dos solventes utilizados nas formulações das tintas são compostos orgânicos voláteis, ou COV's, que possuem efeitos nocivos para a saúde humana e para o ambiente, contudo ao longo das últimas décadas, tem havido esforços simultâneos por parte dos países desenvolvidos de forma a reduzir as emissões de COV, a par disso existem cada vez mais regulamentos mais rigorosos para a utilização desses solventes nas tintas. Contudo a sua utilização produz revestimentos com melhores propriedades [2].

Além de favorecerem uma menor viscosidade para uma aplicação adequada, os solventes também desempenham um papel significativo no processamento das tintas, bem como no controlo das propriedades finais do filme aplicado, visto que reduzem a viscosidade e, na maioria dos casos, a tensão superficial do aglutinante, que ajuda o processo na fase de dispersão de pigmentos no fabrico de tintas. Após a aplicação, os solventes intervêm ainda no sentido de produzir um melhor escoamento e nivelamento, levando assim a uma melhor aparência e brilho da tinta aplicada, por exemplo em tintas metálicas o uso de combinações de solventes possui um papel vital na orientação dos flocos metálicos, controlando assim a aparência final dos filmes [2].

Os solventes são frequentemente classificados com base na sua solvência relativa. Os solventes primários, também denominados de verdadeiros solventes ou solventes ativos, são solventes capazes, por si só, de dissolver uma resina. Por exemplo, os ésteres são verdadeiros solventes para a nitrocelulose. Do outro lado existem os solventes latentes que não são verdadeiros solventes para uma resina, mas auxiliam o verdadeiro solvente aumentando a sua solvência. Por exemplo, os álcoois são solventes latentes da nitrocelulose. Outros exemplos mais

conhecidos de solventes latentes são os diluentes, que são líquidos voláteis que não conseguem dissolver uma resina por si só, mas são frequentemente utilizados em combinação com verdadeiros solventes de forma a equilibrar a taxa de evaporação do solvente numa tinta ou simplesmente reduzir o custo dela [2].

Por norma é desejável que os solventes a utilizar na formulação das tintas tenham as seguintes propriedades [2]:

- Dissolvam completamente o ligante;
- Aparência clara e incolor;
- Volátil o suficiente para se evaporar completamente da película, após esta ser formada, sem deixar resíduos;
- Inerte aos outros ingredientes da tinta;
- Odor mínimo ou odor agradável;
- Baixa toxicidade;
- Baixo custo.

2.4 Resinas/Ligantes

Consoante a norma *EN ISO 4618*, a definição de uma resina é dada da seguinte forma “produto macromolecular, geralmente amorfo, de consistência que varia entre o estado sólido e o estado líquido e que tem uma massa molecular relativamente alta” [3].

As resinas, ou ligantes, são os componentes mais importantes das tintas, uma vez que muitas das propriedades importantes dos filmes secos como a dureza, a aderência, a resistência química e a durabilidade, dependem das resinas utilizadas [2].

Após a aplicação de uma tinta são as resinas que proporcionam a formação de filmes devido a uma variedade de mecanismos físicos e/ou químicos que converte uma tinta líquida numa película/filme seca [2].

É frequente utilizar o termo ligante quando se fala de resinas, uma vez que estes compostos "ligam" de uma forma quase literal as partículas de pigmento no filme seco. As resinas utilizadas para tintas são por norma materiais poliméricos com capacidades de formação de filmes [2].

São as resinas que controlam a maior parte das propriedades físicas, químicas e mecânicas das tintas. É importante notar que, embora existam centenas de tipos de polímeros comercialmente disponíveis, apenas alguns são utilizados devido à especificidade necessária de requisitos para poder ocorrer uma utilização bem-sucedida dos ligantes, que por norma devem ter as seguintes características [2]:

- Solubilidade em solventes ou dispersível em água para uma formulação, processamento e aplicação eficientes;
- Possuir uma ampla gama de compatibilidade com diferentes resinas, aditivos e solventes;
- Devem ter um valor de COV'S baixo ou até mesmo nulo no processamento e utilização nas tintas;
- Capacidade de formar um filme contínuo, aderente e uniforme após a sua aplicação;
- Tenham um bom rácio preço-qualidade;
- Se possível produzidas a partir de recursos sustentáveis.

As resinas podem então ser divididas em dois grandes grupos, podendo ser resinas **termoplásticas** ou resinas **termoendurecíveis** [2].

2.4.1 Resinas termoplásticas

Estas resinas são constituídas por polímeros que possuem uma elevada massa molecular, onde por norma são constituídos por polímeros lineares ou ramificados. Eles são capazes de formar filmes sem necessitar de qualquer reação química durante ou após a formação do filme [2].

A formação de filmes com estes polímeros resulta da evaporação do solvente. Os filmes secos deste tipo de resinas são essencialmente camadas de polímeros amorfos de cadeias longas, que interagem fisicamente entre si através das forças de *Van der Waals*. Devido a isso, as interações físicas são fortes o suficiente para fornecer algumas propriedades úteis, contudo elas carecem de algumas propriedades mecânicas e ainda de resistência a um ataque químico por parte dos solventes. Os valores altos de massa molecular das resinas termoplásticas conferem-lhes altas viscosidades em solução. Isto leva à utilização de quantidades mais elevadas de solventes nas suas formulações para reduzir o valor da viscosidade para níveis aceitáveis [2].

Exemplos deste tipo de resinas são resinas de nitrocelulose e resinas termoplásticas acrílicas [2].

2.4.2 Resinas termoendurecíveis

As resinas termoendurecíveis são materiais poliméricos que devem sofrer uma reação química após serem aplicados. Estas reações químicas, são chamadas de reações de reticulação ou reações de cura, ligam as cadeias de polímeros relativamente pequenas levando assim a um aumento da massa molecular e ainda à formação de uma estrutura polimérica reticulada. Assim, a estrutura do polímero nos filmes curados dos sistemas termoendurecíveis, ao contrário dos termoplásticos, é realizado através de fortes ligações químicas que ligam cadeias dos polímeros, tornando estes filmes fortes e resistentes a ataques químicos. Por norma os ligantes deste tipo de tintas são compostos por resinas com uma massa molecular relativamente baixa com grupos funcionais reativos onde nestes são adicionados agentes reticuladores [2].

Após a aplicação da tinta, em condições de reação adequadas, os agentes reticuladores reagem com os grupos funcionais das resinas, formando assim um filme seco com uma estrutura de rede reticulada. Algumas destas resinas possuem grupos funcionais que são capazes de realizar as reações de reticulação por elas próprias, são assim chamadas auto-reticulantes, não precisando assim de um agente de reticulação, podendo, em alguns casos de necessitar de um estímulo para esta reação se dar [2].

Pode-se assim concluir que a estrutura do filme formado e as propriedades das tintas que são compostas por resinas termoendurecíveis e resinas termoplásticas são fundamentalmente diferentes e possuem assim aplicações diferentes [2].

Exemplos destas resinas são resinas epoxídicas, resinas de poliéster, resinas alquídicas, resinas de poliuretano, entre outras [2].

Será neste tipo de resinas que esta parte do trabalho irá incidir mais, tendo um foco especial nas resinas que tem aplicação em revestimentos de pavimentos sendo elas as resinas epoxídicas.

Resinas epoxídicas

As resinas epoxídicas são uma classe de polímeros sintéticos termoendurecíveis muito utilizados em tintas, adesivos e compósitos. São caracterizadas por possuírem grupos funcionais de epóxi assim como locais reativos para reações de reticulação. As resinas epoxídicas por norma são constituídas por epicloridrina (**ECH**) e ainda grupos glicídicos, como ésteres e éteres, mostrados na figura 2.9 [2,6].

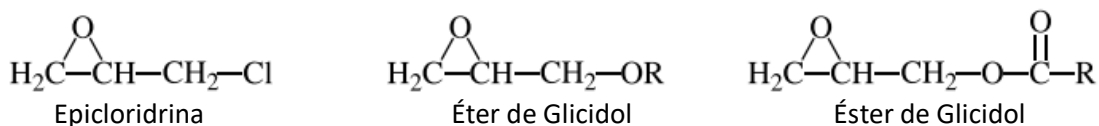


Figura 2. 9 Diferentes grupos funcionais característicos das resinas epoxídicas [6].

Comercialmente disponíveis há mais de meio século, estas resinas possuem uma ampla gama de aplicações como plásticos, adesivos, produtos químicos de construção, entre outros. A sua vasta aplicação ocorre devido a possuírem as seguintes características [2]:

- Excelente adesão a uma vasta gama de substratos;
- Possuir uma boa resistência química, à corrosão e à hidrólise;
- Resistência elétrica elevada;
- Melhor resistência ao calor do que a maioria dos ligantes utilizados nas tintas;
- Excelente dureza e flexibilidade.

Apesar de ter excelentes características estas resinas possuem uma grande limitação sendo ela a má durabilidade em exteriores e isto sucede devido à absorção direta de radiação UV por parte dos grupos éter aromáticos das resinas, que leva a uma degradação fotooxidativa [2,6].

As resinas epoxídicas preparadas a partir da reação entre o **bisfenol A (BPA)** e o ECH (epiclorohidrina), foram as primeiras a serem utilizadas nas tintas e até à data continuam a ser as resinas epoxídicas mais utilizadas e comercializadas, visto que cerca de 80 a 85 % da utilização destas resinas na indústria são resinas epoxídicas de BPA [2,6].

No mercado existem diversas resinas epoxídicas de BPA, contudo elas não são todas iguais, pois o seu propósito pode variar consoante o seu valor de massa molecular. Por exemplo resinas epoxídicas de BPA com um valor de massa molecular baixo são por norma utilizadas em adesivos, compósitos e tintas sem solventes, enquanto se tiverem uma massa molecular elevada podem ser utilizadas em tintas em pó [2].

Para a formação destas resinas epoxídicas, inicialmente dá-se uma reação de forma a produzir um anião de BPA (BPA^-), que ataca a ECH formando assim um anel de óxido de etileno e ainda eliminando um anião cloreto (Cl^-), gerando assim o éter monoglicídico de BPA (**MGEBPA**). Seguidamente dá-se uma reação semelhante com o grupo fenólico de MGEBPA com NaOH e ECH com o propósito de gerar o éter diglicídico de BPA (**DGEBPA**). Os grupos epóxi do MGEBPA e do DGEBPA reagem com o BPA^- de forma a alargar a cadeia. A continuação destas reações resulta assim em polímeros lineares – resinas epoxídicas de BPA, tal como se observa na figura 2.10 [6].

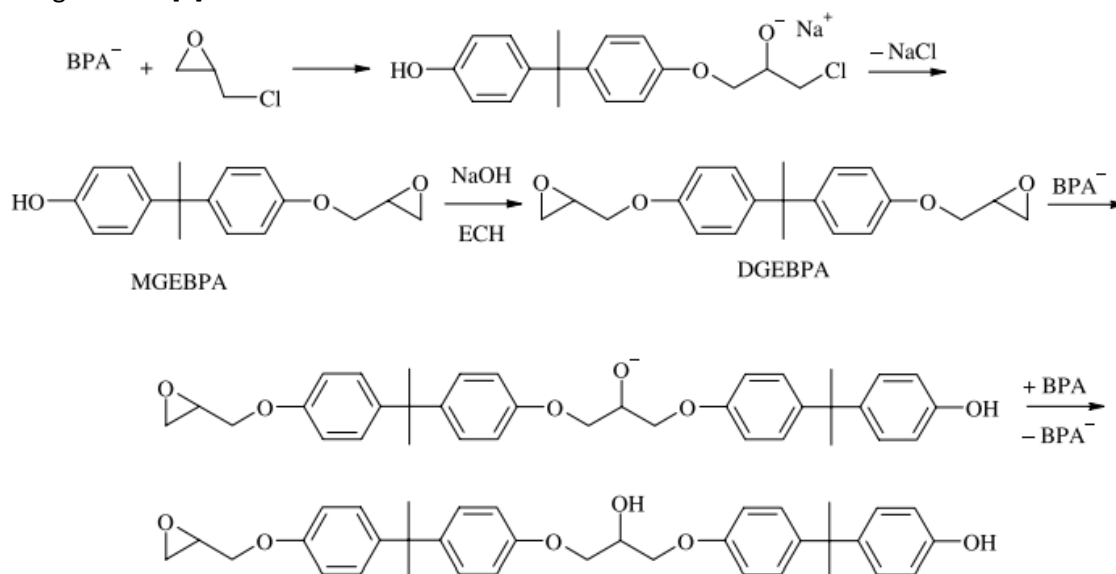


Figura 2. 10 Formação de uma resina epóxida de BPA, adaptado de [6]

As resinas epoxídicas de bisfenol A são então produzidas com excesso de ECH. Devido a isso os seus grupos terminais são éteres de glicidol, como pode ser observado na figura 10. É possível ainda variar o peso molecular do produto final através do controlo do rácio de ECH para BPA [2,6].

Uma resina epoxídica de BPA é constituída por dois conjuntos de grupos funcionais – grupos epóxi nas suas zonas terminais e por grupos hidroxilo nas zonas centrais do polímero, como visível na figura 2.11. Os grupos epóxi intervêm ativamente nas reações de reticulação de resinas epoxídicas uma vez que são bastante reativos [2,6].

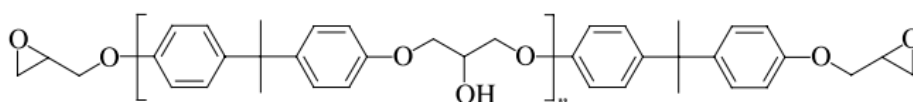


Figura 2. 11 Exemplo de uma resina epóxida de BPA, adaptado de [6]

A estrutura aromática presente no centro da molécula é o que irá fornecer à resina rigidez e dureza assim como resistência elétrica, resistência química e resistência térmica. Enquanto isso a zona alifática com a ligação éter irá fornecer à resina flexibilidade. Embora

geralmente esta resina seja linear é possível a existência de ramificações, que por norma ocorrem em resinas de massa molecular muito elevada [2,6].

É possível haver várias gamas para este tipo de resina consoante o valor do n , da figura 2.11, ou seja, do valor de repetições. As resinas mais comercializadas, nas formulações de revestimentos de pavimentos, possuem um n que varia entre 0,11 e 0,15, contudo o valor de n pode ainda ser igual a 0, para tal é necessário utilizar um excesso de ECH na formação desta resina. À medida que se vai aumentando o valor de n o rácio de ECH para BPA vai diminuindo levando assim a um aumento de massa molecular e ainda a um aumento do valor de viscosidade [2,6].

Contudo para obter se resinas epóxicas de BPA é preciso falar dos seus 2 processos de produção – o Processo de *Taffy* e o Processo de *Advancement* [2,6].

No **processo Taffy** as resinas epóxicas de BPA são preparadas a partir de uma reação de glicidilação entre o BPA e um excesso de epícloridrina [7], como presente na figura 2.12.

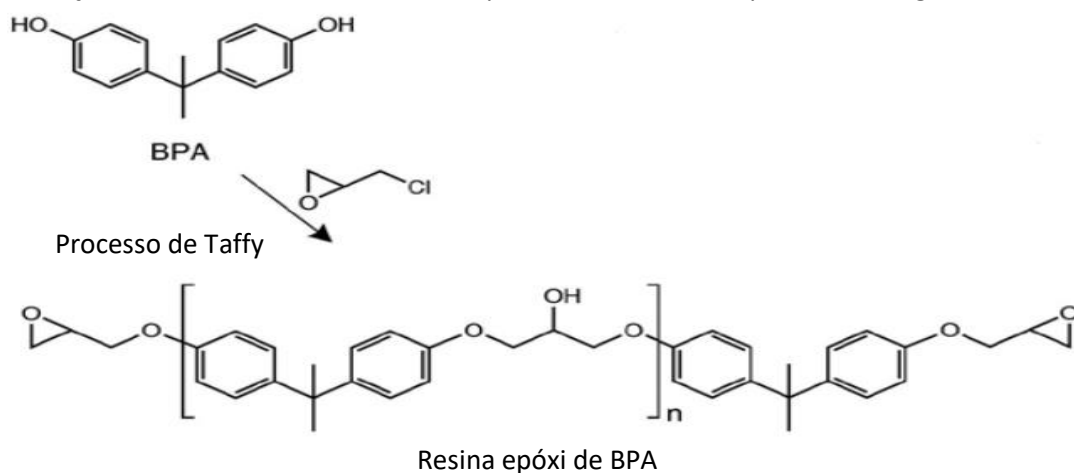


Figura 2. 12 Processo de Taffy, adaptado de [2]

Este processo resulta na formação de uma grande quantidade de NaCl, uma vez que utiliza quantidades estequiométricas de hidróxido de sódio, que são removidas da resina final através de uma lavagem com água, este passo somente acontece devido à baixa viscosidade da resina que permite a utilização da água como agente de lavagem [6].

Contudo, à medida que a relação entre o ECH e o BPA vai diminuindo, serão obtidos um maior número de produtos de massa molecular mediana, tornando assim a mistura obtida altamente viscosa, isto torna o processo de lavagem mais difícil de se realizar. Aliado a isso, à medida que a massa molecular e a viscosidade aumentam, a probabilidade de ocorrerem ramificações também aumenta, estas razões fizeram com que este processo seja nos dias de hoje mais utilizado apenas para resinas líquidas [6].

O **processo de *advancement*** ou de *upgrade* é caracterizado pela formação de resinas epóxicas de elevada massa molecular, como é o caso da resina epóxida de BPA, através de uma reação entre uma resina epóxida líquida com BPA, por norma o DGEBA como pode ser observado na figura 2.13, na presença de um catalisador, sendo o hidróxido de etiltrifenilfosfónico um exemplo. Assim a reação catalisada de BPA com ambos os grupos epóxido da resina irão resultar numa resina com uma massa molecular mais elevada e ainda com grupos terminais BPA, que irão reagir ainda mais com a resina inicial de forma a gerar grupos terminais epóxido [6].

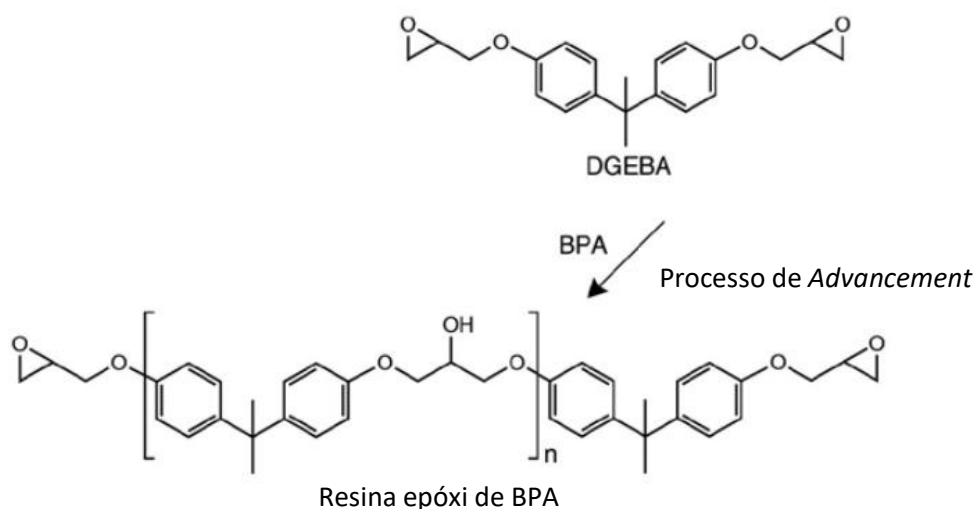


Figura 2. 13 Processo de Advancement, adaptado de [2]

A massa molecular dos polímeros formados por este processo depende da razão de resina com o BPA, pode também variar ligeiramente relativamente ao catalisador utilizado [6].

Este processo é realizado a uma temperatura mais elevada do que o processo de *taffy*, ou seja, a viscosidade dos seus produtos é assim menor, a agitação é melhor, e há menos possibilidades de ocorrer ramificações. Como não é produzido nenhum NaCl, o difícil passo para remover este sal é assim evitado [6].

O **Bisfenol F (BPF)** é uma outra resina epóxida comercial muito semelhante às resinas epóxicas de BPA, só que neste caso o ECH vai reagir com o BPF, (ver figura 2.14) [2,6].

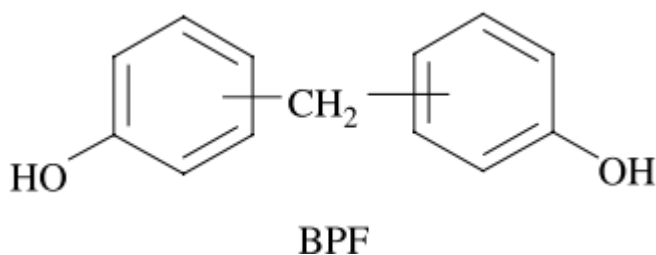


Figura 2. 14 Exemplo da estrutura do BPF, adaptado de [6]

Comparando com o BPA, as resinas epóxicas BPF, cuja estrutura molecular está representada na figura 2.15, possuem uma menor viscosidade, logo possuem menores valores de n . Os seus filmes reticulados têm temperaturas de transição vítrea, T_g , mais elevadas assim como melhor resistência química e a solventes. Apesar de possuírem propriedades interessantes, estas resinas não são das mais utilizadas, a sua maior utilização encontra-se quando a tinta tem a finalidade de ser utilizada em superfícies muito sólidas e ainda em formulações que não possuem solventes [2,6].

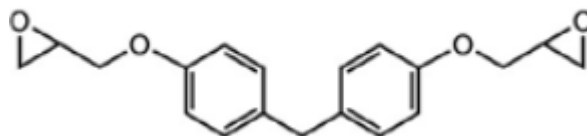


Figura 2. 15 Resina epóxida de BPF, adaptado de [2]

Importante referir ainda um parâmetro fulcral deste tipo de resinas, sendo ele o peso epoxídico equivalente, o EEW (do inglês *Epoxy equivalent weight*). A importância deste parâmetro reside no facto do seu valor ser igual à quantidade de resina, em gramas, necessário para se obter uma mol do grupo epóxi. Isto será então denominado de um equivalente epóxi, equivalente por peso, que irá reagir com o valor de equivalente, também em peso do componente B, calculado através do HEW (do inglês *Hydrogen equivalent weight*), de forma a formar assim o sistema de revestimento pretendido [8].

2.5 Diluente reativo

Regra geral, os diluentes reativos são compostos de baixa viscosidade capazes de diluir a composição do revestimento e permanecer no filme reagindo quimicamente com a resina/ligante. Os diluentes reativos são assim epóxis mono ou difuncionais de baixa viscosidade baseados em álcoois alifáticos, dióis, fenóis alquilos ou ainda ácidos carboxílicos, tal como apresentados na figura 2.16. A sua utilização nas formulações permite a redução da viscosidade das resinas epóxi e reagem ainda durante o processo de cura, estes aditivos tendem também a reduzir a resistência química, a resistência ao calor e a dureza dos revestimentos [2,4].

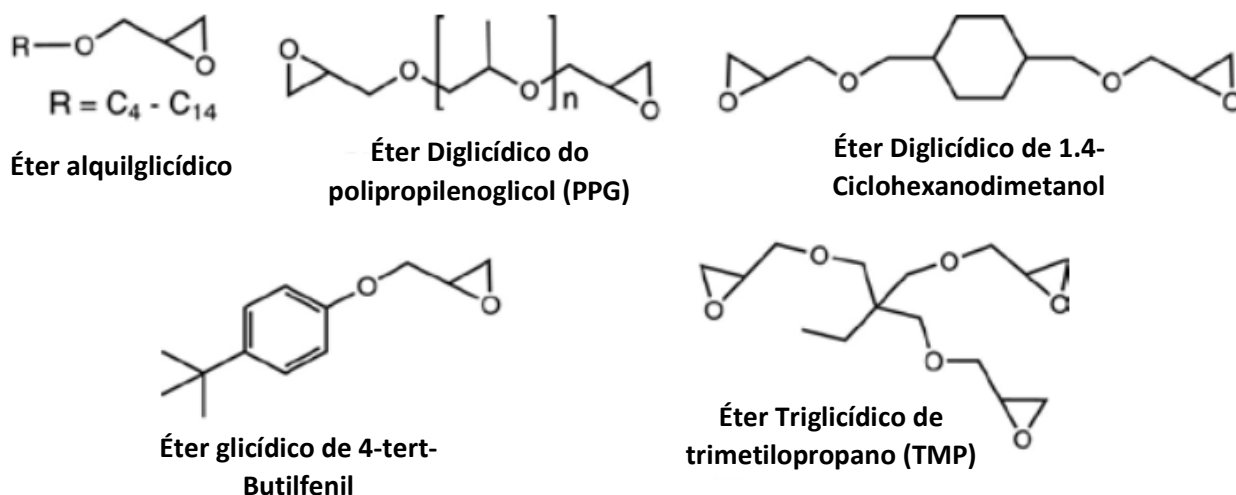


Figura 2. 16 Exemplos de diluentes reativos, adaptado de [2]

Os éteres glicídicos de polialquileno são resinas epóxi de baixa viscosidade que são utilizadas como diluentes reativos para resinas epóxi de BPA convencionais. A sua estrutura alifática da espinha dorsal melhora a flexibilidade, alongamento e resistência ao impacto. No entanto, a resistência ao calor, ao solvente, à água, à resistência química e à corrosão é reduzida [2].

2.6 Tintas que curam por reação química

As tintas que curam por reação química são caracterizadas por serem, regra geral, sistemas de revestimento cuja cura é realizada através de reações químicas com dois componentes. O que faz com que este sistema difira dos sistemas tradicionais de tintas é que a sua aplicação só pode acontecer após a mistura de dois componentes, estando previamente separados um do outro. A sua mistura irá potenciar reações químicas que irão levar à formação de um determinado revestimento com determinadas características. Estes sistemas de tinta são muito usuais em tintas de poliuretano e ainda em tintas epóxi, sendo que só irá ser abordado o último tipo de tintas [4].

Estas tintas possuem então dois componentes sendo eles os componentes:

A – Que é o “corpo” deste sistema, representando assim, em volume, grande parte dele. Neste componente estão ainda inseridos os pigmentos. Define-se assim como o componente base.

B – Que apresenta a percentagem, em volume, mais pequena do sistema. Contudo é a sua adição que desencadeia a reação levando à formação do revestimento, e devido a isso este componente é chamado de endurecedor [4].

Existem diversas formas para realizar a mistura destes componentes. A mais usual é a realização da mistura através de um agitador, estando este devidamente equipado num recipiente, pode ser realizada manualmente ou ainda a partir de uma pistola de dois componentes. Uma vez misturados, o tempo para realizar a aplicação é limitado, esta restrição de tempo é chamada de *pot-life* (é o período de tempo durante o qual o sistema, após a mistura, pode ser aplicado sem qualquer problema). Uma indicação que o *pot-life* está a chegar ao fim é através do aumento da viscosidade, através da temperatura do recipiente onde está a mistura colocada, uma vez que estas reações são por norma exotérmicas. Quando o *pot-life* é ultrapassado a reação deu-se já na sua totalidade, ou quase na totalidade, e é possível observar-se que a mistura fica dura como se estivesse aplicada num pavimento [4].

Os sistemas de revestimento Epóxi de dois componentes, utilizados preferencialmente devido às suas características de proteção à corrosão e pelas suas propriedades de aderência, consistem num componente de base, o **componente A**, sendo ele composto, por norma, por uma resina epóxi (baseada em bisfenol A e/ou F), pigmentos, aditivos e solventes, e por um endurecedor, o **componente B**, que, por norma, é composto por poliaminas ou derivados delas, contudo podem também ser de outra natureza como fenóis ou ácidos carboxílicos [2,4].

2.6.1 Componente A

Como já descrito anteriormente, as resinas epóxi mais importantes são baseadas no bisfenol A, sendo que as utilizadas neste tipo de revestimentos possuem um n entre 2 e 2,5. Contudo pode também ser utilizado como base deste componente uma resina com uma matriz de bisfenol F, sendo a sua vantagem a existência de uma menor viscosidade e uma tendência menor para cristalizar quando comparadas com resinas de bisfenol A. É possível ainda utilizar uma resina que seja composta por ambos os bisfenóis [4].

2.6.2 Componente B

2.6.2.1 Aminas

As aminas, componentes endurecedores, realizam a cura por processos de reticulação dos revestimentos epóxi de dois componentes através de uma reação de adição entre uma amina, que funciona como endurecedor, e os grupos de oxirano (Óxido de Etileno – C₂H₄O) das resinas epóxi, como pode ser observado na figura 2.17. Importante referir que durante a reação de cura, a temperatura de transição vítrea, T_g, do revestimento aumenta rapidamente, comprovando assim a rapidez de reação destes produtos [4].

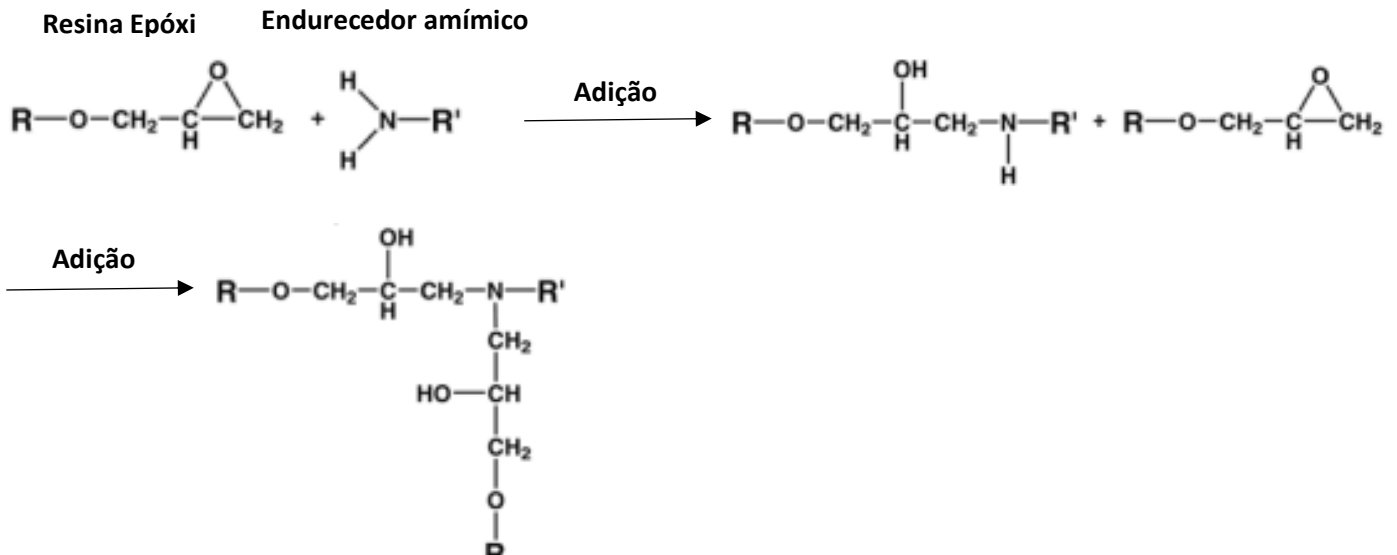


Figura 2. 17 Reação de cura de uma resina epóxida com um endurecedor amínico, adaptado de [4]

Os grupos epóxi podem assim reagir com diferentes grupos amina, sendo mais frequente reagir com aminas primárias e secundárias formando, respetivamente, aminas secundárias e terciárias. A reatividade depende do tipo de amina, sendo que as aminas primárias são as mais reativas. Existem assim diversos tipos de aminas que podem funcionar como agentes de cura, sendo de seguida descritas algumas delas [2]:

As **Poliaminas alifáticas** apresentadas na figura 2.18, curam as resinas epóxi a uma elevada velocidade, possuem ainda uma alta densidade de reticulação estando associado a uma boa resistência química. Contudo possuem algumas desvantagens como um baixo *pot-life*, fraca flexibilidade, elevada volatilidade e toxicidade.

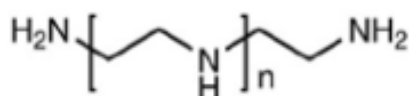


Figura 2. 18 Exemplo de poliamidas alifáticas, adaptado de [2]

O valor do *n* pode variar entre 0 e 4, sendo os compostos formados poliamidas alifáticas da família do Dietileno Triamina (DETA), para *n*=0. Para os valores subsequentes de *n* os

compostos formados são Trietilenotetramina (TETA), Tetraetilenopentamina (TEPA) e por fim o pentaetilenohexamina (PEHA) [2].

As **aminas ciclocalifáticas**, representadas na figura 2.19, são caracterizadas por serem menos voláteis do que as poliaminas alifáticas. Estes compostos necessitam de uma temperatura mais alta para terem a sua cura completa. Exemplos destas aminas são a N-Aminoetilpiperazina e a m-xilenodiamina; esta última possui aminas alifáticas ligadas ao anel aromático e, portanto, dá as vantagens típicas de desempenho de aminas aromáticas e Ciclocalifáticas.

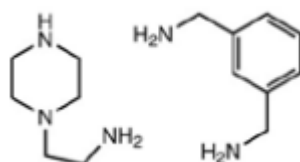


Figura 2. 19 Exemplo de aminas ciclocalifáticas, no lado esquerdo - N-Aminoetilpiperazina, no lado direito - m-xilenodiamina, adaptado de [2]

As **aminas aromáticas**, menos reativas do que as aminas alifáticas, apresentadas na figura 2.20, possuem ainda uma temperatura de cura mais elevada. Estes compostos produzem redes rígidas com uma elevada resistência química e térmica, contudo a sua cor escura limita as suas aplicações. Exemplos dela são a m-fenilenodiamina, figura 2.20 (a), a 4,4'-Metenodianilina, figura 2.20 (b), e a 4,4'- diaminodifenilsulfona, figura 2.20 (c).

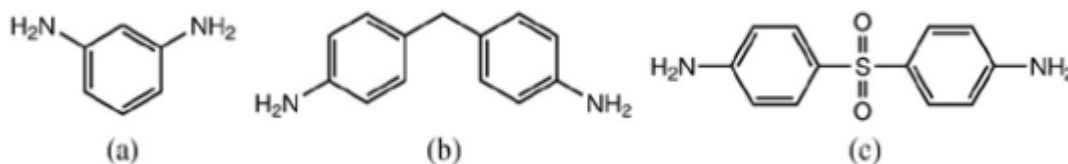


Figura 2. 20 Exemplos de aminas aromáticas, adaptado de [2]

As **bases de Mannich**, são compostos obtidos a partir da reação do fenol, do formaldeído e de uma poliamina alifática ou ciclocalifática. Estes agentes de cura possuem uma boa reatividade devido ao efeito catalítico do hidróxilo fenólico. As fenalkaminas são produtos semelhantes às bases de *Mannich* que apenas utilizam fenóis alquílicos na sua reação, como pode ser observado na figura 2.21. Estes tipos de agentes de cura são conhecidos pelas suas excelentes características de cura a baixas temperaturas, até 0 °C, mesmo em condições

húmidas. Apresentam melhor compatibilidade, excelente resistência química juntamente com boas propriedades de molhamento e aderência.

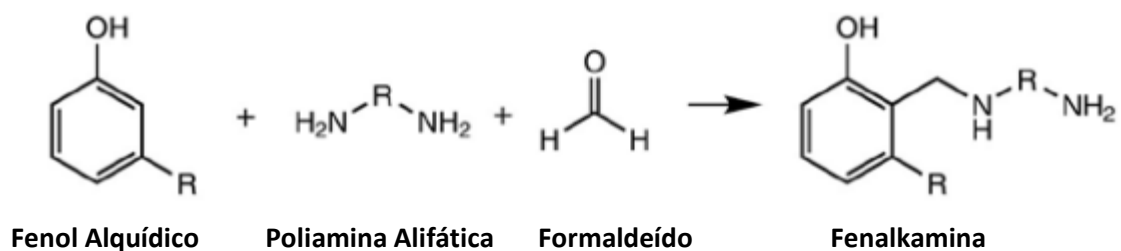


Figura 2. 21 Representação de uma reação para a formação de uma fenalkamina, adaptado de [2]

2.6.2.2 Ácidos Carboxílicos e anidridos

Os ácidos carboxílicos reagem com grupos epóxi, na presença de catalisadores de amina, produzindo assim ésteres de hidróxilo a temperaturas elevadas, tal como se mostra na figura 2.22. Este tipo de química de cura é usado em revestimentos híbridos de pó epóxi-poliéster, como é o caso das resinas acrílicas funcionais de ácido carboxílico [2].

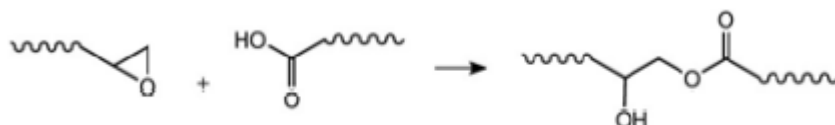


Figura 2. 22 Reação entre um epóxi com um ácido carboxílico, adaptado de [2]

Aliado a este processo estão os anidridos cíclicos do ácido carboxílico. Estes compostos também são usados como agentes de cura para resinas epóxi, como se observa na figura 2.23. A cura é iniciada pela reação de um hidróxilo com um anidrido produzindo assim meio éster e um grupo de ácido carboxílico, este último irá por sua vez reagir com a epóxi para gerar um éster e um novo grupo hidróxilo [2].

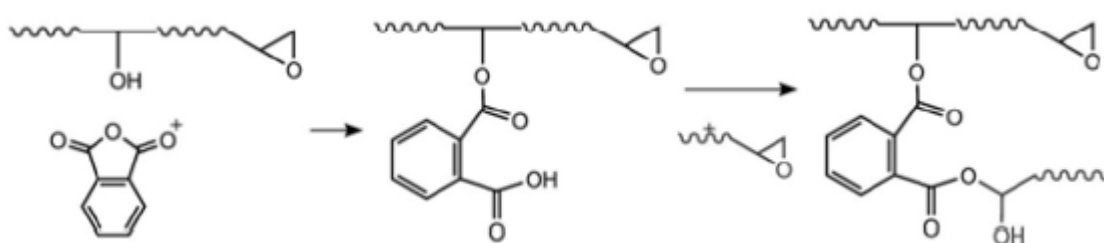


Figura 2. 23 Reação de cura entre um epóxi e um anidrido cíclico, adaptado de [2]

Os anidridos cíclicos mais comuns são os anidridos pirometílico, o anidrido hexahidroftálico e o anidrido metiltetrahidroftálico [2].

2.6.2.3 Resinas fenólicas

No processo de cura de resinas epóxi, as resinas fenólicas do tipo *novolac* são as mais utilizadas. Estas resinas reagem com resinas epóxi de alto peso molecular originando assim um filme duro com muito boa resistência química e à corrosão. Estes sistemas são geralmente curados a temperaturas elevadas de cerca de 150 a 200 °C. A reação dá-se a partir de uma reação dos grupos hidroxilo fenólicos com os grupos glicídicos das resinas epóxi, tal como está representado na figura 2.24[2].

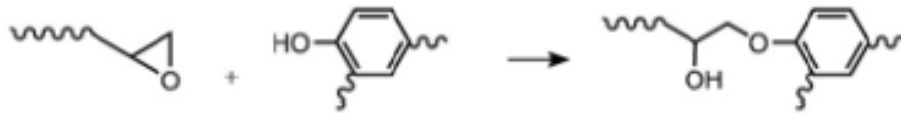


Figura 2. 24 Exemplo da reação de cura entre um hidróxido fenólico com uma resina epóxi de alto peso molecular, adaptado de [2].

Este tipo de sistemas é bastante popular em revestimentos de latas de comida e bebida.

3. Revestimentos em pavimentos difíceis - betão com excesso de humidade

3.1 Introdução ao problema

Quando se trata de materiais de construção o nome betão é algo que se ouve frequentemente. O betão é um dos materiais de construção mais utilizados devido à sua resistência, durabilidade, resiliência, segurança, versatilidade e baixo custo. Nos últimos anos a utilização do betão para aplicações de pavimentos, tanto de pavimentos de interior como de exterior, tem vindo a crescer significativamente devido ao forte mercado da construção, seja na edificação de novas construções bem como na realização de obras de restauro e remodelação [9,10].

Os revestimentos de betão, onde estão incluídos os pavimentos, possuem diversas funções tais como servirem como uma barreira impermeável, proteger o betão do desgaste, da deterioração e da contaminação, melhorar o seu desempenho físico, fornecer uma resistência química e melhorar a estética do revestimento. Diversas tecnologias de revestimentos podem ser utilizadas para esse efeito. A sua escolha depende, por norma, do ambiente a que será exposto. Acrílicos, poliuretanos, metacrilatos, poliésteres e epóxis são todos utilizados como revestimentos protetores para o betão. No entanto, os revestimentos mais utilizados são aqueles que derivam dos epóxis, devido à sua versatilidade. Nos pavimentos de betão estes revestimentos são utilizados como primários. Exemplo deste tipo de revestimentos são os autonivelantes (produto que fica nivelado sozinho depois de ser aplicado) e ainda os revestimentos com uma base epóxi sem solventes (o que é algo importante numa perspetiva ambiental) [9,10].

O betão é um material permeável, isto implica que este material permite não só que os produtos químicos o permeiem e o ataquem, mas também que a humidade, que pode ser proveniente da zona inferior do betão ou pode encontrar-se “presa” no próprio betão, possa migrar na forma de vapor para a superfície do betão, superfície esta que estará em contacto com um revestimento. É possível “prender” a humidade no material, através de um revestimento que provoque no betão uma espécie de barreira. O valor da humidade encontra-se, por norma, entre 1% a 2% no betão seco, à temperatura ambiente, e entre 4% a 5% no betão húmido [9,10].

Este fenômeno de migração de humidade para a superfície do betão é responsável pela existência da maior parte das falhas, mais comuns, nos pavimentos provocando a sua danificação, o aumento do risco de segurança (deslizamento do pavimento) e o possível crescimento microbiano nas zonas onde ocorrem essas falhas. Isto acontece uma vez que o betão, ao contrário da maior parte dos materiais de construção, é um sistema químico, mais concretamente uma mistura de areia e gravilha/cascalho numa matriz de silicato de cálcio hidratada, $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ onde x , y e z são números que podem ter valores diferentes. Devido à sua composição, o betão é assim um material com uma estrutura microporosa permitindo assim a movimentação livre do vapor de água e água líquida, tal como é visível na figura 3.1, sendo que esse movimento ocorrerá da parte inferior da laje de betão até à parte superior através da existência de uma tensão capilar [9,10].

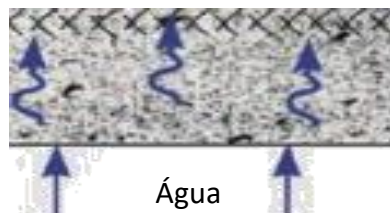


Figura 3. 1 Exemplo da movimentação do vapor de água e água líquida na estrutura microporosa do betão, adaptado de [12]

O vapor de água, através do movimento ascendente que possui, irá chegar à superfície do betão, e será a partir deste momento que o problema começa. A maior parte dos revestimentos utilizados são “praticamente” impermeáveis, devido a possuírem valores muito baixos de permeabilidade. Estes tipos de revestimentos não vão assim permitir que o vapor de água preso no betão escape como vapor, vapor este oriundo da superfície inferior do betão, através de pressões capilares. Como o vapor de água não consegue sair, fica então preso entre a superfície do revestimento e a superfície do betão. Caso o revestimento não possua um valor de aderência ao betão maior que o valor da pressão do vapor de água, tal como mostra a figura 3.2, levará à formação de uma falha no pavimento – Bolha osmótica [9,10,11].

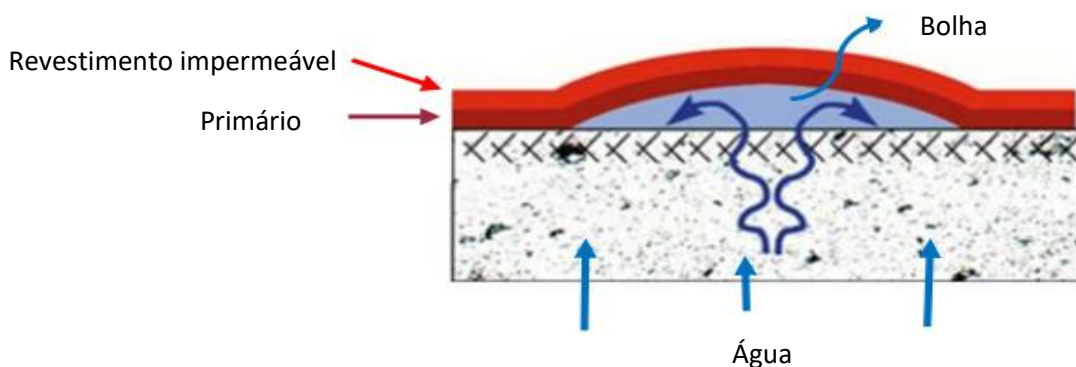


Figura 3. 2 Descrição de uma bolha num pavimento de betão onde nele foi aplicado um coating impermeável, adaptado de [12]

Por norma os desenvolvimentos destas bolhas, em pavimentos, demoram algumas semanas podendo por vezes só se formarem depois de meses após a correta aplicação do revestimento, revestimento este que, regra geral, é impermeável à água no seu estado líquido levando à formação de bolhas nos pavimentos. Embora este problema não esteja associado, especificamente a uma determinada resina ele encontra-se, por norma, associado aos revestimentos com resinas de base epóxida, uma vez que este tipo de resinas são os mais utilizados para a produção de revestimentos para o betão [11].

O problema da existência destas bolhas nos pavimentos incide no facto de estas comprometerem a funcionalidade do revestimento tornando a sua superfície irregular. As bolhas podem variar em tamanho e frequência, a sua distribuição num pavimento pode ser aleatória, não existindo assim uma causa concreta para estas ocorrências. Dentro destas bolhas é habitual encontrar um líquido constituído por impurezas, sendo regra geral, provenientes do betão visto que o revestimento é impermeável logo qualquer tipo de líquido deve vir de baixo da camada de revestimento. Contudo não é necessariamente sempre proveniente do betão pois o líquido pode ser proveniente de lençóis freáticos existentes debaixo do pavimento. Em ambos os casos tal acontecimento ocorre através de pressões capilares [11].

3.2 Bolhas osmóticas

A osmose é um processo que se baseia nas diferenças de concentração dos solutos em ambos os lados de uma membrana, fazendo com que o solvente, que na maioria dos casos é a água, flua contra o gradiente de concentração de soluto. Este fenómeno é tipicamente designado como sendo uma "pressão capilar" [11,13].

Num pavimento existem então células osmóticas, caso contrário não haveria a formação de bolhas, e tal acontece devido à existência de todas as condições necessárias para que tal fenómeno ocorra, sendo elas as seguintes [12,13]:

- Pressão de água, através de tensão capilar;
- Membrana semipermeável, que é o betão;
- Componentes solúveis, sendo eles os sais.

No entanto como é habitual a aplicação de um revestimento impermeável, atuando este como uma espécie de barreira impermeável, o processo osmótico é contido. Um exemplo da aplicação do conceito de célula osmótica a um pavimento com revestimento está descrito na figura 3.3 [11]:

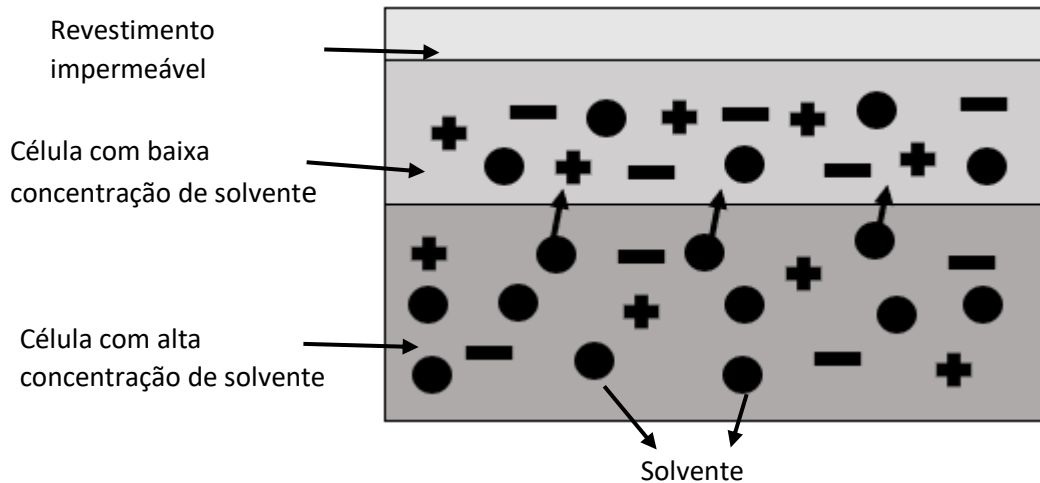


Figura 3. 3 Exemplo de uma célula osmótica num pavimento em betão com um revestimento impermeável, adaptado de [11]

Para entender como este tipo de pavimento pode funcionar como uma célula osmótica é importante entender, numa primeira instância, as diferenças das propriedades no topo de uma laje em relação ao resto dela. As diferenças mais relevantes são aquelas que alteram as propriedades da porosidade e a relação dos agregados do betão, sendo essa diferença de 1/6 a mais de agregado e quase o dobro da porosidade no topo do pavimento em comparação com a sua zona inferior [11].

Após a colocação de uma laje de betão, durante a sua fase inicial de aplicação, irá ocorrer um “sangramento” de água, tal como é observável na figura 3.4. Este “sangramento” ocorre após o assentamento do pavimento quando a água sobe até à superfície chegando esta ao topo do betão, e transportando consigo sais solúveis – a isto chama-se o “sangramento” do betão. Se uma maior concentração de sais solúveis na zona superior persistir na presença de água, juntamente com a presença de uma parede confinante no topo da laje, proporcionada pela aplicação do revestimento impermeável, ter-se-ão assim reunidas todas as condições necessárias para que este pavimento se enquadre na definição de uma célula osmótica. Será a partir deste ponto que as bolhas são formadas nos pavimentos [11,14].



Figura 3. 4 Exemplo do fenômeno de sangramento num pavimento, adaptado de [15].

A formação de bolhas dá-se então da seguinte forma. Numa primeira instância a água vai penetrar lentamente na zona inferior da laje, ascendendo por tensão capilar, ocorrendo de seguida a dissolução dos sais. Na zona superior da laje vai existir uma maior concentração de sais solúveis quando comparada com a zona inferior, sendo ainda aumentada pelas diferenças microestruturais entre ambas as zonas do pavimento, criando-se dessa forma um desequilíbrio de potencial químico, resultando num fluxo contínuo de água a partir da zona inferior. Se existir água suficiente e aliada à aplicação de um revestimento impermeável ao betão, irá desenvolver-se pressão capilar. Pressão essa que possui uma tendência a concentrar-se em locais de defeito, causando assim zonas de *stress* localizadas. Nestes casos a pressão criada pelo vapor de água “empurra” para cima o revestimento do betão, quando a pressão de vapor for superior à força de adesão do revestimento ao pavimento, criando dessa forma uma zona de *stress*, levando assim à formação das bolhas [11].

Importante frisar que a formação de bolhas não ocorre apenas em pavimentos cujo revestimento aplicado tenha uma má aderência ou em pavimentos que foram mal preparados. Por exemplo na figura 3.5 é possível observar a existência de bolhas numa aplicação de um revestimento com boa aderência num pavimento com uma boa preparação. Nesta figura pode-se observar as bolhas formadas no pavimento de um corredor de uma empresa de eletrónica. Este pavimento é composto por várias camadas de revestimentos epóxi, tais como autonivelantes e primário, por um revestimento de poliuretano de acabamento, entre outros, e após 1 mês da sua aplicação foi observável o aparecimento de bolhas osmóticas [11,16].

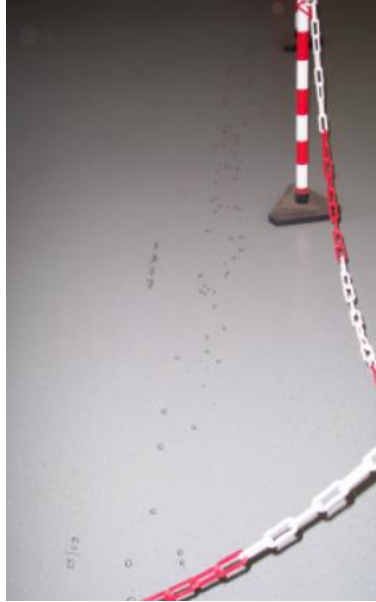


Figura3. 5 Bolhas osmóticas num pavimento com uma boa aplicação de coatings, adaptado de [16].

A razão para ocorrência da formação de bolhas osmóticas neste local foi a baixa temperatura à qual o revestimento foi aplicado, isto levou a que o sistema não conseguisse curar de forma apropriada. Devido a isto a diferença de concentração do sistema esteve presente durante um maior período e juntando o facto de existir também uma membrana semi-permeável, fez com que fosse possível formar bolhas osmóticas. Ou seja, para além de ser necessário ter cuidado com a preparação do pavimento e de este possuir uma boa aderência, a temperatura à qual este é aplicado também mostra ser um fator importante [16].

3.3 Soluções existentes

A formação de bolhas em pavimentos não é algo inevitável, existem medidas preventivas que podem atrasar o seu aparecimento e até mesmo impedi-lo.

Na formulação do betão, a alteração da sua composição química pode levar à construção de um betão cuja pressão capilar seja menor, dificultando a passagem da água através da laje.

Na formulação do revestimento, sendo que nesta opção existem dois tipos de produtos, sendo eles [11]:

- Revestimento “Respirável”, permite que o vapor de humidade do solo ou do betão se difunda através dele, ou seja, é um revestimento permeável ao vapor de água, mas que serve como uma barreira à água líquida. É bastante útil quando o betão apresenta um elevado potencial de pressão capilar. A figura 3.6 descreve como este mecanismo funciona, em traços gerais [10,12].

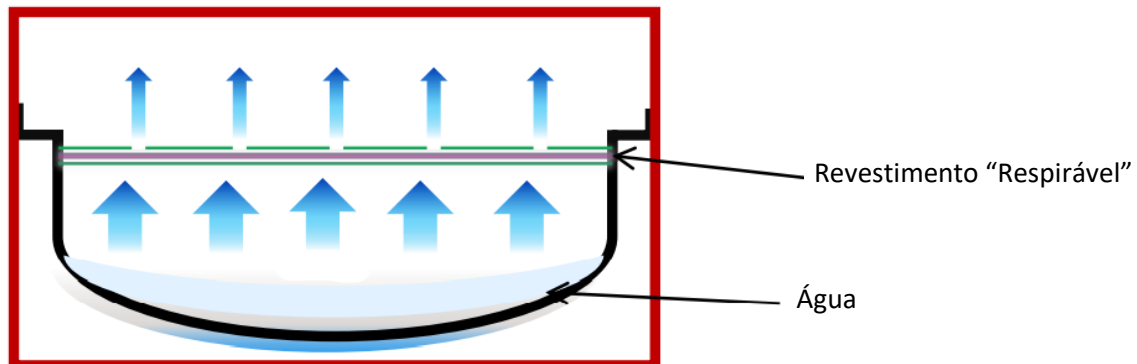


Figura 3. 6 Exemplo de como o mecanismo de revestimento “respirável” funciona, adaptado de [12]

Contudo este tipo de produtos não são os mais eficazes devido a comprometerem as ligações entre o revestimento e o pavimento. Aliado a isso as camadas subsequentes de revestimentos devem, obrigatoriamente, ser “respiráveis” para evitar qualquer tipo de falha, algo que é muito incomum visto a maior parte dos revestimentos de acabamento serem impermeáveis [11,12];

- Barreira de Vapor de Humidade, esta é a técnica de prevenção de bolhas osmóticas de maior interesse, e onde o trabalho irá incidir. De uma forma simplista pode-se explicar esta técnica como uma restrição ao movimento do vapor de água, ou seja, este fica quase como preso no betão pois encontra no seu topo um revestimento com uma força de aderência superior à força da pressão capilar impedindo assim a formação de bolhas, tal como está descrito na figura 3.7 [12].

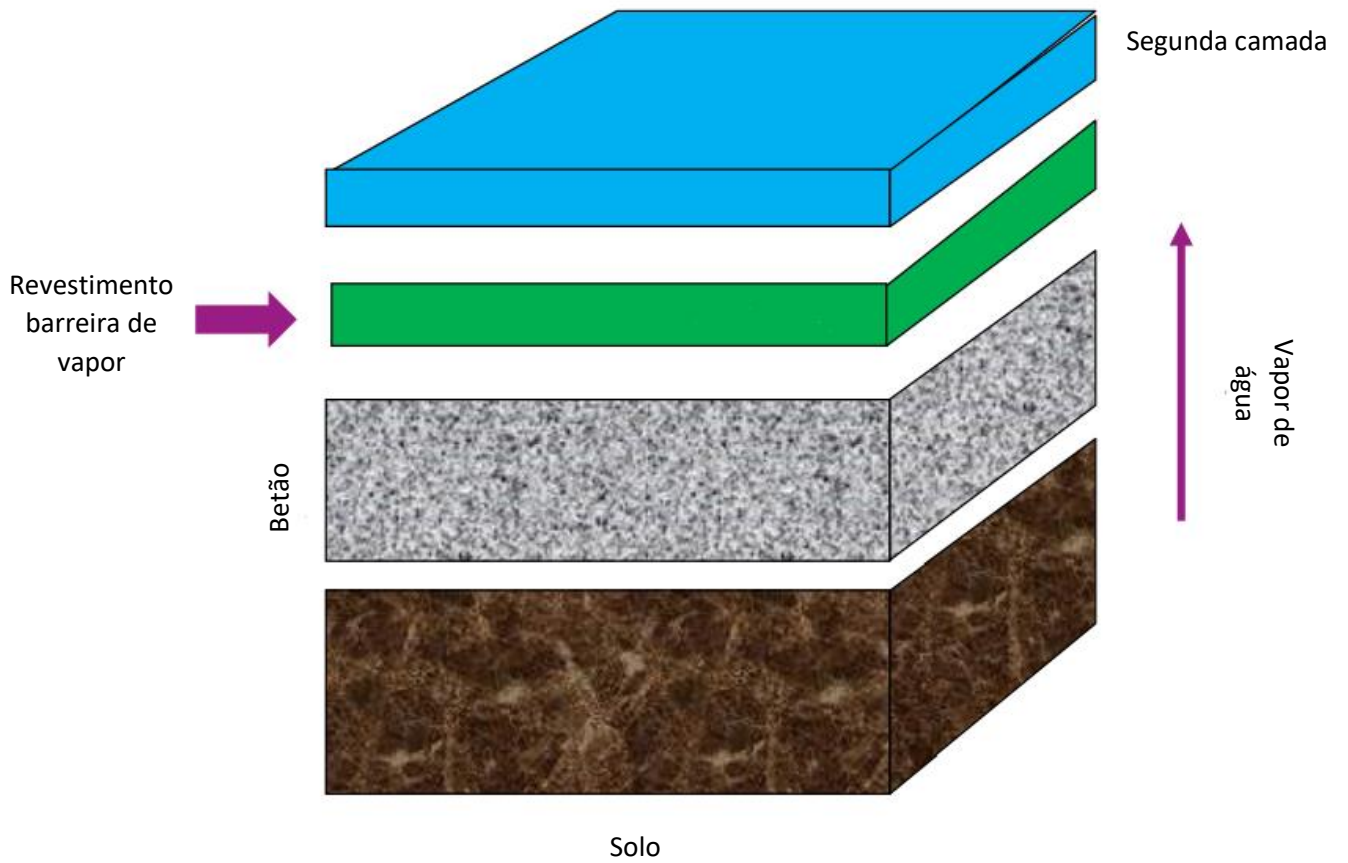


Figura 3. 7 Exemplo de funcionamento de um revestimento barreira de vapor, adaptado de [12]

A razão desta técnica ser mais vantajosa que a anterior está no facto das camadas que sucedem o revestimento barreira não necessitam de ser “respiráveis”, o que, tal como dito anteriormente, são a maior parte dos revestimentos para pavimentos [12].

4. Metodologia

4.1 Procedimento de preparação das amostras

As preparações das amostras têm como base na norma EN 13578 “Produtos e sistemas para a proteção e reparação de estruturas de betão – Método de teste – Compatibilidade no betão húmido”.

4.1.1 Preparação das amostras e testagem segundo a norma EN 13578

A norma indica então que a preparação das amostras deve ser realizada através dos seguintes passos [17]:

- Peças para teste

As peças para teste deverão ser lajes de betão com dimensões de 300 mm x 300 mm x 60 mm. Deverão ser fabricadas 4 lajes, curadas e armazenadas de acordo com a norma EN 1766.

- Armazenamento das peças

Após as condições de armazenamento das peças segundo a norma EN 1766 serem cumpridas, todas as peças para teste devem ser pré-condicionadas por 14 dias a uma temperatura de 21 ± 2 °C e a uma humidade relativa de 60 ± 10 %. 2 peças de teste devem ser armazenadas por 7 dias debaixo de água à temperatura MAT (*Minimum permitted Application Temperature*), ou seja, a temperatura mínima à qual o produtor do revestimento recomenda que seja aplicada, num tabuleiro de plástico. Enquanto isso as outras 2 peças, que irão servir de referência, deverão ser armazenadas por 5 dias num clima de 21 ± 2 °C e 60 ± 10 % de humidade relativa e 2 dias à temperatura MAT e nas condições de humidade relativa de 75 ± 10 %.

- Aplicação do revestimento

As peças de teste que vão ser submersas deverão ser retiradas do tabuleiro e deverá proceder-se à secagem da zona onde será aplicado o revestimento. De seguida deverá armazenar-se as peças, na horizontal, por 2 horas e meia à temperatura MAT e a uma humidade relativa de 75 ± 10 %. O revestimento que irá ser aplicado deverá ser pré-condicionado à temperatura MAT e a uma humidade relativa de 75 ± 10 % durante 48H antes da aplicação.

A mistura e a aplicação dos produtos deverão ser à temperatura MAT e sob condições de humidade relativa de 75 ± 10 %, respeitando ainda as instruções do fabricante.

Entre aplicações do produto, caso seja necessário mais que uma aplicação, a peça deverá estar repousada no tabuleiro de plástico a 1 cm do nível da água, isto é alcançado através da utilização de suportes, tal como se mostra na figura 4.1.



Figura 4. 1 Tabuleiro com os suportes (esquerda), Peça submersa com 1 cm acima do nível da água (direita)

Nas **peças de teste que irão servir como referência**, tal como na aplicação anterior, os materiais de aplicação deverão ser pré-condicionados à temperatura MAT e a uma humidade relativa de $75 \pm 10 \%$ durante as 48H anteriores ao início da aplicação.

- Armazenamento e testagem

Após a aplicação dos revestimentos as peças de teste deverão ser armazenadas durante 56 dias submersas no tabuleiro de forma que a superfície onde foi aplicado o revestimento esteja a 10 mm acima do nível da água. Durante esse tempo as peças deverão ser inspecionadas periodicamente, de 3 a 7 dias. Mudanças perceptíveis na superfície, tais como descascamento, bolhas e descoloração, devem ser registadas e comparadas com as peças de teste que servem como referência de acordo com a ISO 4628-1,-2 e -5. As peças de teste de referência irão ser assim armazenadas à temperatura MAT e a uma humidade relativa $75 \pm 10 \%$.

No fim dos 56 dias as peças devem ser retiradas do banho. Toda e qualquer zona onde seja visível a formação de bolhas deve ser marcada com um marcador e documentada através de fotografias. As peças de seguida são armazenadas durante 2 dias num clima de $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \pm 10 \%$ de humidade relativa. Deve-se voltar a inspecionar a peça com o objetivo de ver se existe a formação de novas bolhas e se as bolhas anotadas anteriormente ainda persistem.

Seguidamente deverá realizar-se um teste de aderência (*Pull-off test*) de acordo com a norma EN 1542, o tipo de aderência e de falha devem ser registados.

As duas peças de teste que servem de referência devem ser, após os 56 dias, armazenadas durante 2 dias nas condições de 21 ± 2 °C e 60 ± 10 % de humidade relativa. Tal como nas outras peças, estas também serão sujeitas a um teste de aderência de acordo com a norma EN 1542.

4.1.2 Preparação das amostras e testagem realizadas

A replicação exata da norma EN 13578 não é possível por diversas razões:

- As **condições previstas pela norma**, é necessário a existência de espaços cuja temperatura e humidade seja especificamente controlada para o condicionamento das lajes de betão, e devido às suas dimensões seria somente possível armazenar 2 a 3 peças na câmara climatérica. Isto faria o projeto demorar ainda mais tempo. As amostras ficam então todo o tempo numa local com a temperatura controlada a 23 °C e humidade relativa de 50%;

- **Tempo disponível**, seria necessário para cada ensaio esperar 56 dias para se poder efetuar os testes de aderência e obter resultados, atrasando assim o projeto. Deixa-se assim estar as lajes do teste a seco 7 dias na sala, enquanto as húmidas ficam 3 dias e depois são submersas em água até ser aplicado em todas o revestimento;

- A **utilização de lajes de betão** que correspondam ao indicado na norma implicam gastos bastante elevados, foram assim utilizadas outro tipo de lajes sendo que a maior diferença entre elas se encontra na porosidade do material, o que faz com que a cura seja mais rápida;

- O **número de lajes por ensaio**, a norma especifica 4 lajes (2 secas e 2 húmidas), porém isto implicaria o uso de um número considerável de lajes. Aliado a isso não existiria espaço suficiente para a acomodação de tantas amostras no único local com temperatura e humidade controladas no laboratório;

Foi desta forma que se adaptou a norma EN 13578 para tornar factível no tempo útil do estágio e para ser possível a obtenção de resultados. A figura 4.2 mostra de uma forma mais simples como é que este processo adaptado de preparação das amostras foi realizado [18].

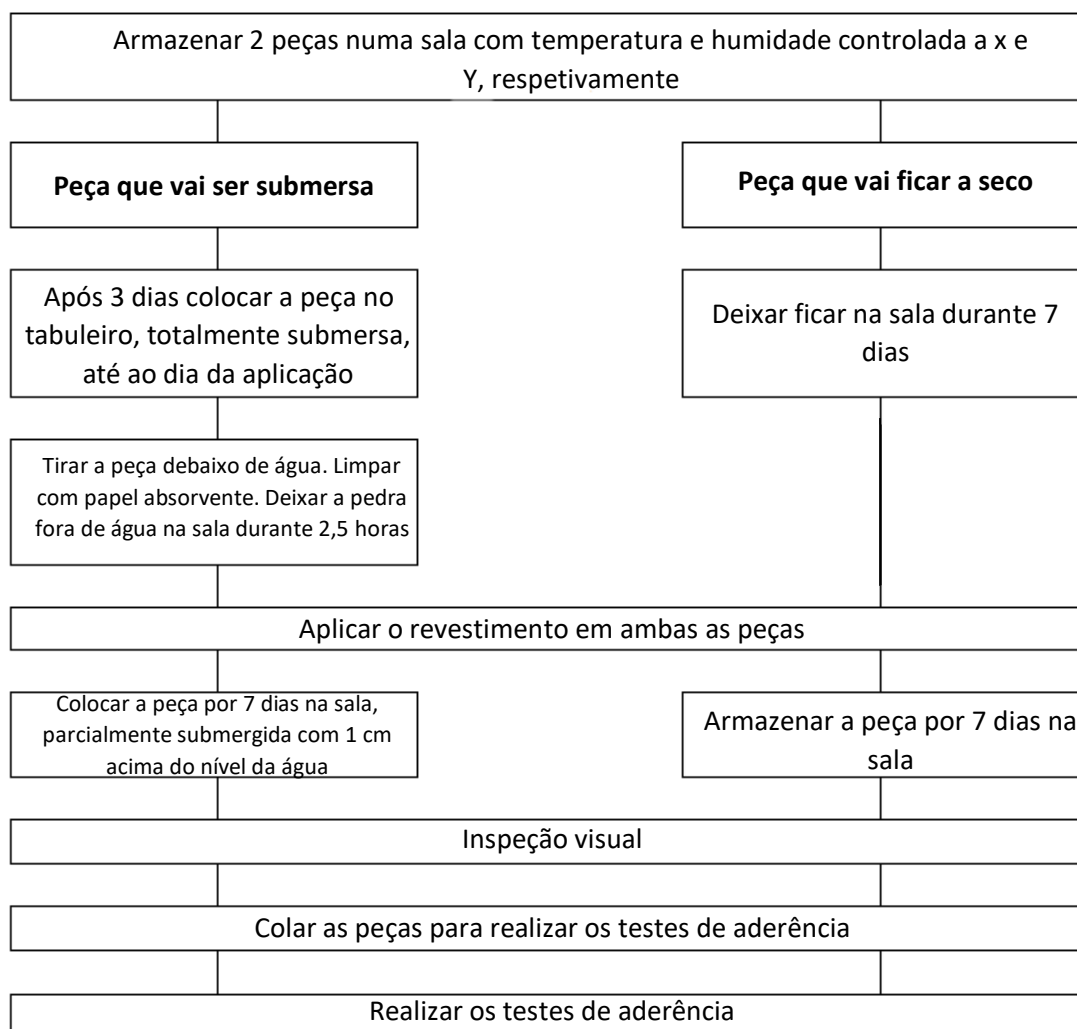


Figura 4. 2 Preparação de amostras, adaptado da norma EN 13578 [17].

4.2 Testes realizados aos produtos

A preparação das amostras é bastante importante para a realização dos testes de aderência, contudo esse teste não é o único a ser realizado. A formulação que é aplicada na laje passa, paralelamente, por outros testes tais como o teste de dureza pendular, determinação de viscosidade e densidade (sendo este último importante para a aplicação do revestimento na pedra), entre outros.

4.2.1 Dureza pendular

Segundo a norma DIN EN ISO 4617, a dureza é descrita como uma propriedade mecânica de um revestimento que consiste na resistência que este possui quando nele se aplica uma ação mecânica. Esta definição de dureza é assim mais adequada para polímeros, uma vez que tem

em conta o comportamento da influência da pressão, fricção ou arranhão. É ainda importante perceber que o termo dureza não se foca somente no resultado para se obter uma deformação, mas também incide nos possíveis danos sob a forma de fratura ou outras alterações irreversíveis [18].

A medição da dureza de um material viscoelástico, tal como um revestimento epóxi, não é tão simples como pode parecer, uma vez que este tipo de revestimentos deve possuir um bom desempenho a vários níveis, seja através de uma elevada adesão, elasticidade e ainda de dureza. E esta última pode ser obtida através de diferentes testes como – Testes de indentação, como é o exemplo dos testes de *Vickers e Hertz*; Testes de “arranhar”, como é o caso do teste da dureza através de um lápis (*Wolff-Willborn*); e por último os testes pendulares, sendo exemplos disso o *König/Persoz* na Europa e o *Sward Rocker* nos Estados Unidos [6,18].

A dureza pendular consiste num pêndulo que entra em contacto com um vidro revestido através de duas bolas de aço de 5 mm de diâmetro. A utilizada ao longo de todo o estágio foi a dureza pendular *König*, sendo o método de teste baseado na norma DIN EN ISO 1524 [6,18].

Este teste consiste então na colocação de um pêndulo sobre o revestimento com as duas bolas de 5 mm de diâmetro em cima dele. De seguida desloca-se o pêndulo 6° relativamente à sua posição de descanso inicial, tal como é observável na figura 4.3. Podem ser utilizadas duas medidas neste tipo de teste como o número de oscilações ou o tempo, em segundos, que decorrem até que a amplitude do pêndulo tenha diminuído de 6° para 3°. Por norma é utilizado a medida de tempo [6,18].

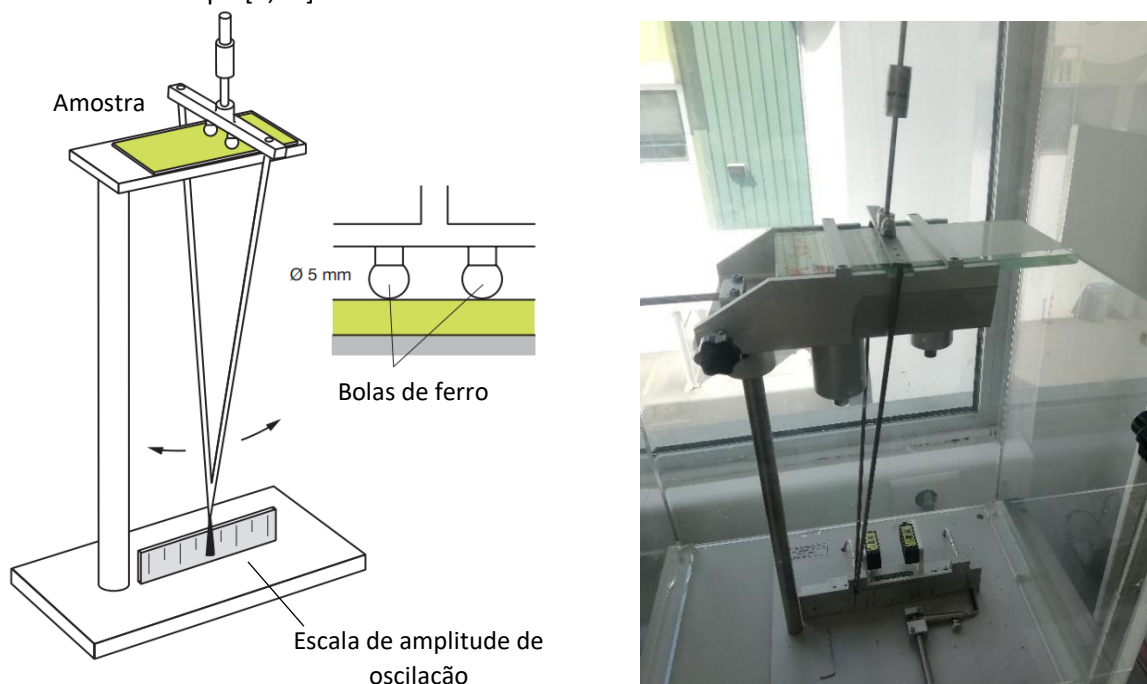


Figura 4. 3 Exemplo do esquema do teste pendular (Esquerda), e de um teste König (direita)s. adaptado de [18]

Relativamente aos valores obtidos nestes testes é expectável que em revestimentos mais duros os tempos obtidos sejam mais longos. É ainda normal que o valor do tempo dos testes aumente ao longo dos dias que passam, isto porque os revestimentos não obtêm o seu valor máximo de dureza pendular após 1 dia, eles necessitam de tempo para poder curar completamente. Por exemplo, para um período de 3 dias um revestimento com um tempo de cura mais curto irá obter um valor de dureza pendular mais altos quando comparado com revestimentos de cura mais lenta [6,18].

Uma técnica de medição de dureza de amortecimento ligeiramente diferente é a proposta por *Persoz*. A maior diferença entre ambos encontra-se no desenho e no peso do pêndulo utilizado no teste *Persoz* que difere dos utilizados nos testes *König*, pelo que produz diferentes medições, sendo essa diferença visível na figura 4.4 [18].

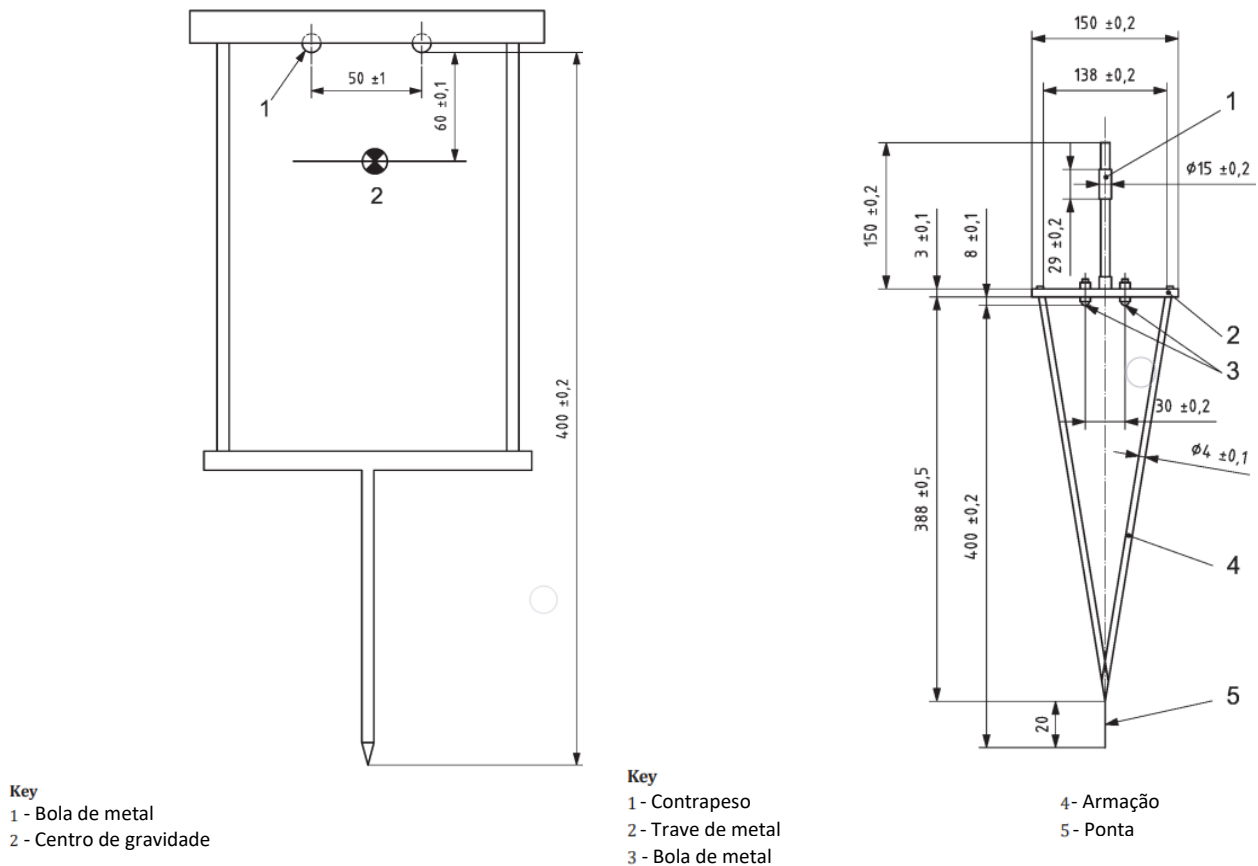


Figura 4. 4 Pêndulo Persoz (esquerda) vs pêndulo König (direita), adaptado de [19]

A preparação de amostras para a realização destes testes dá-se num retângulo de vidro, onde se coloca uma pequena quantidade do revestimento em causa com um aplicador de 150 μm de espessura húmida tal como se mostra na figura 4.5 no lado esquerdo. No fim o resultado obtido é igual ao observável na figura 4.5 no lado direito.

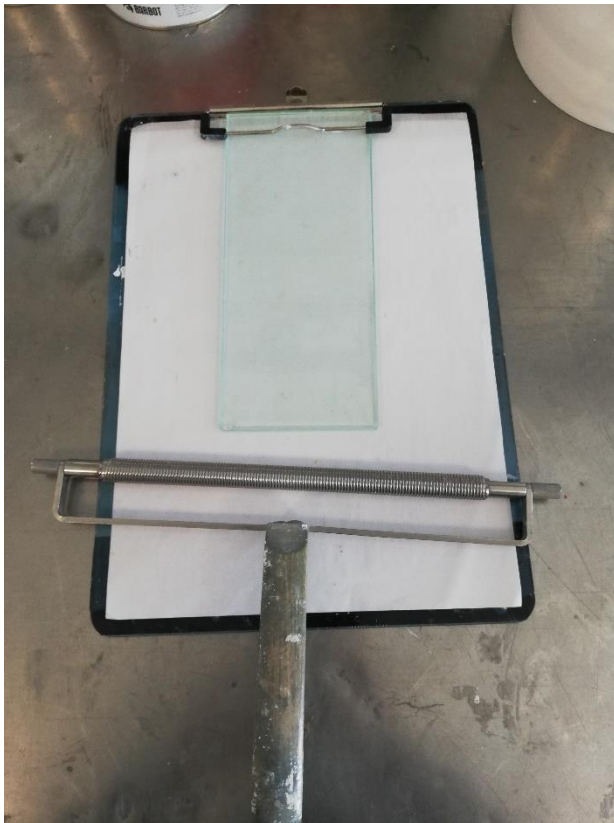


Figura 4. 5 Aplicador de 150µm e retângulo de vidro (esquerda), amostra aplicada e pronta para teste (direita)

4.2.2 Viscosidade Stormer

A viscosidade pode ser definida como a resistência que um determinado fluido tem ao escoamento. Um fluido com um valor baixo de viscosidade flui rapidamente através de um tubo estreito quando comparado com a velocidade de escoamento de um fluido de viscosidade elevada, visto que este escoaria lentamente nas mesmas condições. Esta resistência ao fluxo que os fluidos possuem pode ser medida, e o seu valor é a viscosidade, cujas unidades podem ser em Pascal segundo (Pa.s) ou por unidades de *Krebs* (KU) [6, 20].

O seu valor é afetado através de vários fatores, contudo os mais preponderantes são o peso molecular do composto e a temperatura a que o fluido está. Por estas razões é que se pode afirmar que os monómeros possuem viscosidades baixas quando comparados com os polímeros, e que o controlo da temperatura é fulcral, pois quanto mais quente estiver o fluido, menos viscoso ele será [6, 20].

Nas tintas a viscosidade é então afetada pela viscosidade do ligante juntamente com a sua composição, como pigmentos e cargas (que aumentam a viscosidade) e ainda solventes (que diminuem a viscosidade). Nestes produtos é importante ter um controlo cuidadoso da temperatura, uma vez que a viscosidade é bastante afetada por este fator. Por essa razão é que

é fulcral ter definida uma temperatura para a realização dos ensaios. Por norma estes ensaios são realizados a 25 ± 2 °C [6, 20].

A medição da viscosidade é realizada, por norma, por viscosímetros. Existem diversos tipos de viscosímetros como por exemplos os capilares, disco rotacional, de bolha e também os de pás. Este último foi utilizado para realizar as medições de viscosidade ao longo deste projeto, sendo o equipamento utilizado um viscosímetro Stormer, como se mostra na figura 4.6 [6].



Figura 4. 6 Viscosímetro Stormer Myr VR2000

Neste equipamento a pá é imersa na tinta, até atingir uma determinada profundidade, e gira a 200 rpm. O equipamento converte diretamente os valores em unidades *Krebs* (KU). A medição da viscosidade segundo este equipamento tem como base a norma NP – 234:1995 [6, 21].

4.2.3 Determinação da massa volúmica

Baseado na norma NP EN ISO 2811-1:2016 a determinação da massa volúmica é um teste relativamente simples que consiste no enchimento de um picnómetro, pesado

previamente, com o produto em ensaio, tal como se mostra na figura 4.7. O cálculo da massa volúmica é então realizado através da equação 4.1 [22]:

$$\rho = \frac{m_{pc} - m_{pv}}{V} \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

ρ – Massa volúmica (g/cm^3)

m_{pc} – Massa do picnómetro cheio (g)

m_{pv} – Massa do picnómetro vazio (g)

V – Volume do picnómetro (cm^3)



Figura 4. 7 Picnómetro de 50cm^3

Para a realização deste teste é importante ter a temperatura do produto em questão controlada, idealmente a 23 ± 2 °C [22].

4.2.4 Secagem

Os ensaios para a determinação das propriedades relativas à secagem são realizados através de película de tinta molhada durante um determinado tempo, por norma são 24 horas, aplicada numa tira de vidro, de acordo com a norma EN ISO 9117-4:2012 [20,23].

As preparações das amostras para a realização destes testes ocorrem através da colocação de uma determinada quantidade de tinta através de um aplicador específico, de 76 μm , como se mostra na figura 4.8. Este permite a formação de um filme fino no vidro. Após a sua aplicação a tira de vidro é colocada no equipamento registador de secagem, ainda com a tinta fresca.



Figura 4. 8 Aplicador de 76 μm para formação de réguas de secagem

O teste baseia-se então numa agulha, que está ligada a um relógio, que irá mover-se através da película de tinta molhada fazendo padrões específicos à medida que a tinta vai secando, por exemplo, listras que fluem juntas, isto determina o início do teste de secagem e corresponde desde o ponto 1 ao 2. Após um determinado tempo essas riscas deixam de fluir juntas (ponto 2 ao 3) e a agulha passa a marcar na película de tinta semi-seca (ponto 3 ao 4). Quando o revestimento está completamente seco, a agulha já não afeta a película de tinta (este é o passo final no processo de secagem, ponto 4 ao 5). O ensaio de secagem é efetuado em tiras de vidro, tal como se mostra na figura 4.9, que mantenham uma espessura constante da camada, em temperatura constante e em condições relativamente húmidas [20,23].

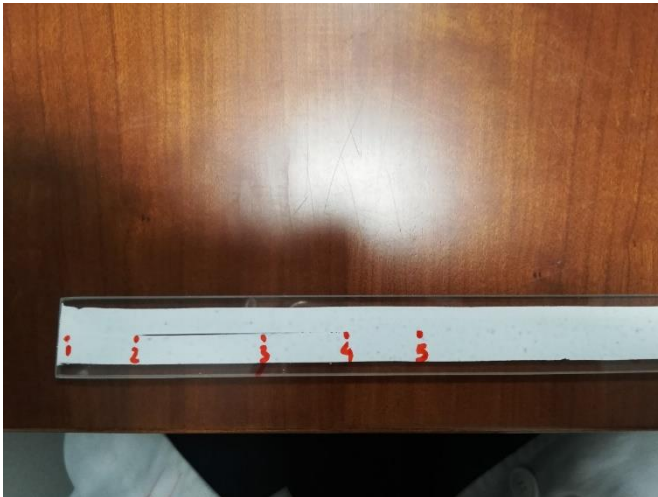


Figura 4. 9 Tira de vidro após um teste de secagem (Esquerda), registador de secagem BK Drying Recorder (direita)

Serão então os pontos identificados que vão fornecer os dados relativamente ao teste da secagem e de acordo com a norma deste teste eles devem ser de acordo com a figura 4.10 [23].

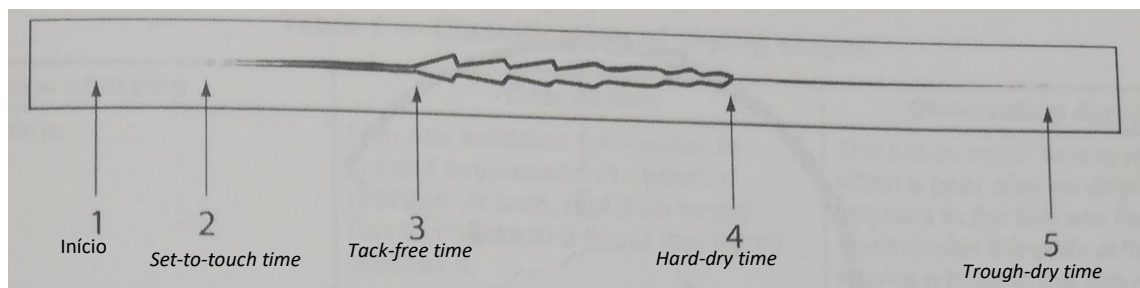


Figura 4. 10 Fases de secagem pela utilização de um registador de secagem, adaptado de [22]

Cada passo ao longo do teste de secagem é distinto e pode ser caracterizado então pelos diferentes pontos. Cada um tem um significado diferente sendo ele o seguinte [23]:

- Ponto 2 – **set-to-touch time** – significa que o filme de tinta solidificou o suficiente através da evaporação do solvente e/ou por reação química. Neste ponto em diante a tinta já não pinta um dedo com um ligeiro toque;

- Ponto 3 - **tack-free time** – a partir deste ponto o revestimento já secou/curou o suficiente de forma que a tinta não adira a objetos leves colocados na tira de vidro;

- Ponto 4 - **hard-dry time** – zona a partir da qual é bastante difícil riscar com profundidade a película, formando apenas um risco na sua superfície. Não é fácil de marcar a partir desta zona;

- Ponto 5 - **through-dry time** – a tinta já secou/curou totalmente de forma que pode ser aplicado uma elevada força ao filme e este não será distorcido.

4.2.5 Adesão

A adesão de um revestimento é uma das suas propriedades mais importantes, uma vez que qualquer revestimento que não adira a um substrato não possuirá qualquer tipo de propósito. A aderência de um revestimento deve assegurar que este permaneça no seu lugar mesmo quando sujeito a qualquer tipo de deformação intencional, força de corte ou força de torque, por compressão e torção, através de uma deformação acidental ou ainda devido ao efeito de humidade, luz, sais e gases durante a sua vida útil [18,24].

Contudo a adesão de um revestimento não depende única e exclusivamente da tinta. As características do substrato a ser revestido também devem ser tidas em conta. Desta forma para criar uma adesão ótima, o processo de revestimento deve ser precedido por processos de limpeza ou por algum tipo de pré-tratamento formadores de camadas [18].

Existem várias formas de realizar testes de aderência aos revestimentos, estes testes podem ser realizados por testes de performance (como é o caso do teste de *shot blasting*), medições indiretas (como é o caso dos termográficos) e por fim medições diretas (como é o caso dos testes de *pull-off*). Foram estes últimos que foram realizados nos revestimentos ao longo do projeto [18].

Os testes de *pull-off* são baseados na norma *EN ISO 4624:2002*. A norma prevê a colagem de uma peça metálica com um diâmetro de 5 cm, geralmente designada de *dollie* no substrato onde foi aplicado o revestimento em análise. Esta colagem dá-se através de um produto específico para o efeito. Após a cura da cola, cerca de 24 horas, a peça encontra-se pronta para ser testada, tal como se mostra na figura 4.11.

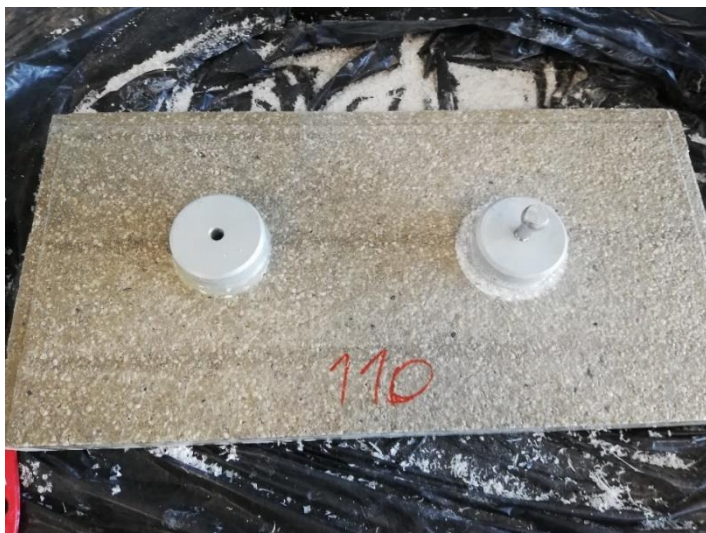


Figura 4. 11 Peça revestida pronta para o teste de pull-off

Dá-se então de seguida o teste de *pull-off* através de um equipamento de tensão, como se mostra na figura 4.12 à esquerda, que com o auxílio do parafuso observado na figura 4.12 realiza uma tensão entre a cola e o revestimento. O teste termina quando o *dollie* sai. Lê-se no equipamento de tensão o valor na força, em mega pascal (MPa), regista-se o valor e ainda se faz uma apreciação visual. É possível obter 3 resultados relativamente a este tipo de teste sendo eles [25]:

- **Falha no substrato** – É o resultado que se espera ter uma vez que isto indica que o revestimento não cede, mas sim o substrato. Indicando uma boa adesão do produto em questão. Pode ser observado um exemplo disto no lado direito da figura 4.12;

- **Falha adesiva** – É o oposto da falha anterior. Indica que o revestimento cedeu à tensão do teste;

- **Falha na cola** – Este resultado indica uma má colocação do *dollie* e/ou colocação de uma quantidade insuficiente de cola.

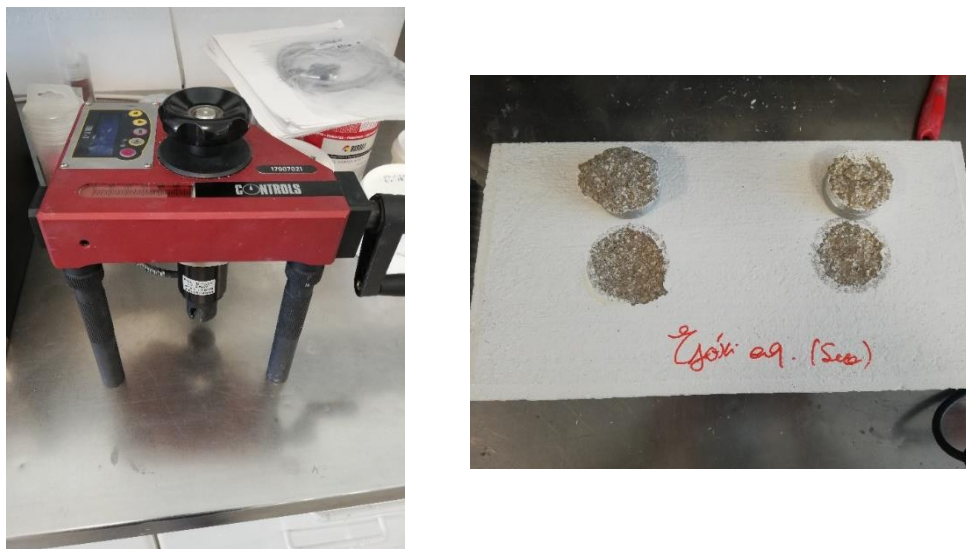


Figura 4. 12 Equipamento de tensão para a realização de testes de pull-off (esquerda) e um exemplo de uma falha no substrato de um teste de pull-off (direita)

4.2.6 Dureza Shore

Na concepção de formulações para pavimentos é importante existir um equilíbrio entre a velocidade de cura do produto para ser aplicado, o denominado *pot-life*, e para poder ser utilizado. E é neste último termo de comparação que a dureza *shore* entra em ação pois é ela que define, através da norma *ISO 868*, a dureza de um revestimento [8].

Para a realização deste teste é então necessário um medidor de dureza e uma amostra de revestimento, tal como se pode observar na figura 4.13. Porém este teste pode ser realizado através de 2 tipos de medidores diferentes sendo eles os medidores tipo A, utilizado para revestimentos mais “moles” e o tipo D, utilizado para revestimentos mais “duros” [26].

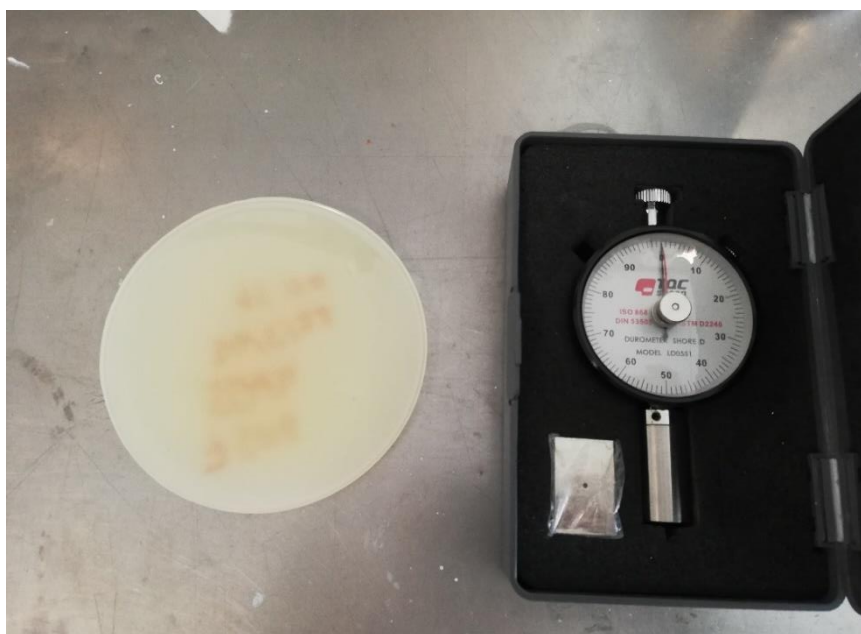


Figura 4. 13 Amostra de revestimento (esquerda), Durómetro shore D (Direita)

O teste é então feito através da aplicação do durómetro na amostra, após 24 horas da sua aplicação no correto molde, pela leitura direta do valor dado pelo equipamento.

É possível através do valor da dureza *shore* saber o tempo a partir do qual se pode utilizar o pavimento ou aplicar nele uma outra camada de revestimento. Este deve possuir um valor de dureza *shore* igual ou superior a 50 para tal. Como se fazem medições diárias deste parâmetro é assim possível saber o período de tempo para a utilização do revestimento [8].

Em caso de não se saber à priori qual durómetro utilizar, caso se utilize o do tipo D e o valor seja inferior a 20, significa que o adequado é o A. No caso inverso, ao utilizar o durómetro A e caso dê acima de 90 é sinal de que o mais adequado é utilizar o D [26].

4.2.7 Nivelamento e Escorrimento

Nivelamento e escorrimento são ambas propriedades reológicas e são definidas através da norma EN ISO 4618 da seguinte forma [27]:

Nivelamento – É definido como a capacidade de um revestimento fluir após aplicação, de modo a nivelar qualquer tipo de irregularidade causado pelo processo de aplicação na superfície;

Escorrimento – É caracterizado pelo movimento descendente de um revestimento durante o período de secagem, após a sua aplicação, que ocorre numa posição vertical ou inclinada do qual podem resultar irregularidades na camada seca.

Apesar de terem definições díspares, a forma de realização destes testes é bastante similar diferindo apenas em dois pequenos pontos - a forma em que a secagem do produto aplicado acontece; o tamanho das ranhuras do aplicador.

A determinação destes parâmetros é então realizada da seguinte forma [28]:

Nivelamento – Numa base específica é aplicado, através de um aplicador com ranhuras numeradas de 100 a 1000 μm , o revestimento preparado. O aplicador irá então produzir 5 pares de riscas com diferentes espessuras, na gama anteriormente referida, tal como se mostra na figura 4.14. De seguida a base é colocada na horizontal sendo assim possível observar se existe convergência por parte dos pares de riscas. Considera-se que não existe nivelamento, a partir de determinada espessura, quando o respetivo par de riscas for visível.



Figura 4. 14 Exemplo de um teste de nivelamento, adaptado de [28]

Escorrimento – Tal e qual o procedimento do nivelamento somente alterando o valor da espessura das ranhuras do aplicador e a forma como o revestimento seca. Neste teste é então utilizado um aplicador com ranhuras numeradas de 75 a 300 μm produzindo 10 riscas, após a sua aplicação a base fica na vertical a secar, com a risca de menor espessura no topo, tal como se mostra na figura 4.15. O índice de escorrimento é dado pelo valor da espessura que não escorreu.

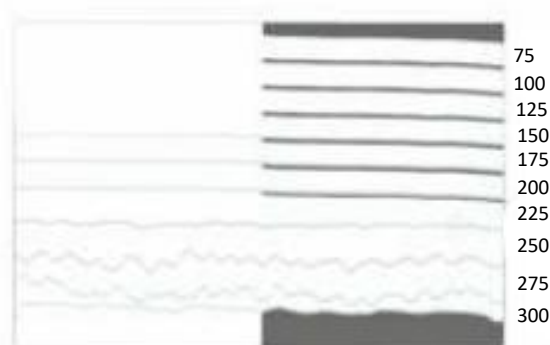


Figura 4. 15 Exemplo de um teste de escorrimentos, adaptado de [28]

4.2.8 Dureza lápis

De acordo com a norma EN ISO 15184, o teste de dureza lápis é descrito como a “resistência da superfície do revestimento a ser marcada, ou ao aparecimento de qualquer outro defeito, como resultado da ação de riscagem pela mina de um lápis de dimensões, forma e dureza especificadas, quando empurrado ao longo da superfície” [29].

Para a realização deste teste é necessário um equipamento específico, como se mostra na figura 4.16, onde mantêm o lápis no ângulo específico para a realização do teste, a 45°, e faz com que este aplique ainda a força descrita na norma, sendo este valor igual a 7 N [29].



Figura 4. 16 Equipamento utilizado para a realização dos testes de Dureza a Lápiz, da elcometer

Os resultados deste teste são dados a partir do tipo de lápis que consegue riscar o revestimento, estes tipos de lápis estão descritos na norma e exemplificados na figura 4.17. O valor do ensaio é dado pelo valor mínimo de mina que consegue riscar a superfície em questão [29].

9B - 8B - 7B - 6B - 5B - 4B - 3B - 2B - B - HB - F - H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H - 7H - 8H - 9H			
Mais suave	-----		Mais duro
B - Suave	HB - Médio	F - Firme	H - Duro

Figura 4. 17 Escala de dureza dos lápis, adaptado de [29]

A dureza a lápis é assim realizada no mesmo ensaio onde se realizam as medições de dureza pendular, desde que sejam mantidas as condições de armazenamento.

4.2.9 Mandril

O teste do mandril é utilizado para avaliar a flexibilidade dos revestimentos, e segundo a norma EN ISO 4618 ela é definida como a “capacidade de uma película seca acompanhar, sem deterioração, as deformações do substrato no qual está aplicada” [27].

Para a realização deste ensaio é necessário a utilização de amostras específicas. O revestimento em análise deve ser aplicado num substrato metálico, plano e retangular com as medidas especificadas na norma ISO 6860, tal como se mostra na figura 4.18 [30].



Figura 4. 18 Exemplo de uma aplicação para um ensaio de flexibilidade

A realização deste teste é feita através das instruções descritas na norma ISO 6860, sendo elas as seguintes [30]:

- Colocar a placa com a zona revestida para o lado da barra de tração de forma que um dos lados do provete toque na terminação mais pequena do mandril cónico, equipamento apresentado na figura 4.19;
- Prender a amostra de teste e dobrá-lo com a barra de tração a 180 ° durante 2 a 3 segundos;
- Verificar se o substrato fissurou e registar os resultados em cm, em caso de quebra total o ensaio diz -se que é uma falha.



Figura 4. 19 Mandril Cónico

4.2.10 Embutido

Os testes de embutido permitem realizar a avaliação da resistência do revestimento à fissuração quando ele é exposto a uma deformação por embutimento, segundo a norma ISO 1520, tal como descrito no esquema representado na figura 4.20 [31].

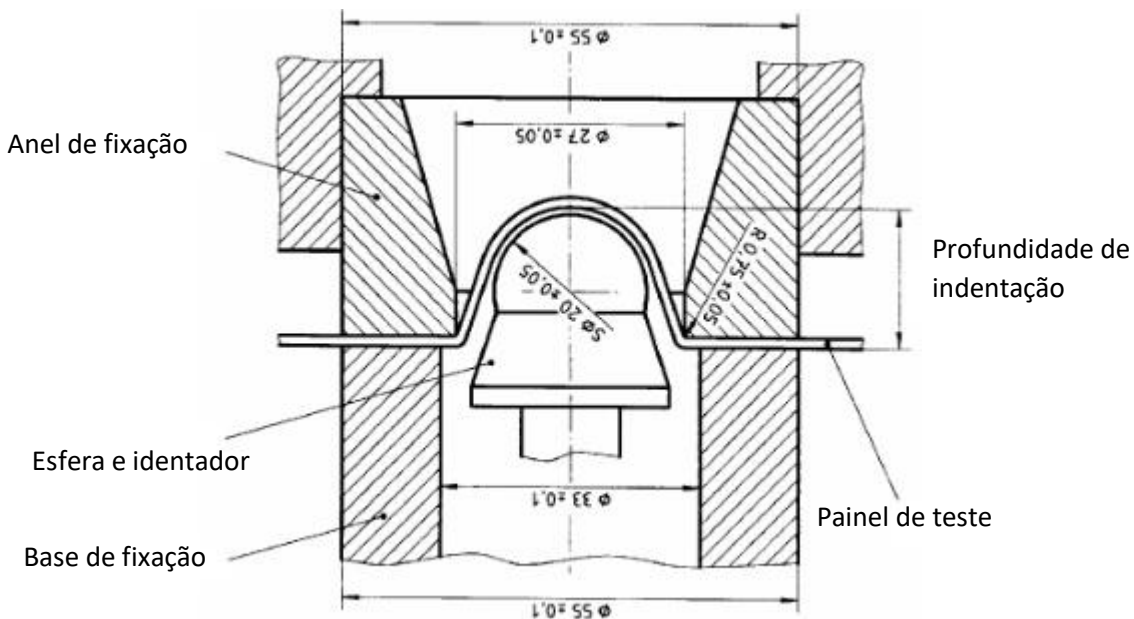


Figura 4. 20 Esquema de um ensaio de embutimento, adaptado de [31]

Para a realização destes testes é então necessário aplicar, tal como no teste do mandril, o revestimento numa placa metálica, contudo as suas dimensões devem cumprir a norma ISO 1520. Após a cura do revestimento a realização deste teste vai proceder-se da seguinte forma [32]:

- Fixar a placa metálica entre o anel e base de fixação, de forma que a esfera esteja em contacto com a placa, na parte não revestida
- Colocar o mostrador na posição 0;
- Avançar a esfera a uma velocidade constante até se observarem fissuras no revestimento;
- Registrar o valor, em mm.

4.2.11 Abrasão Taber

Abrasão é, segundo a norma NP EN ISO 4618, “um processo de desgaste ou deformação de uma superfície por fricção”. Esta definição mostra o quão importante este teste é devido ao

desgaste que um revestimento, e ainda mais importante um revestimento para pavimentos, poderá ter [27,32].

Os testes de abrasão seguem de acordo com a secção 2 da norma ISO 7784, consistindo em duas rodas abrasivas, sujeitas a um peso de 1 kg, a pressionar sobre um revestimento que irão provocar desgaste no revestimento em estudo numa zona circular, isto acontece através da disposição dos eixos das rodas abrasivas em relação ao eixo de rotação tal como se mostra na figura 4.21 [32].

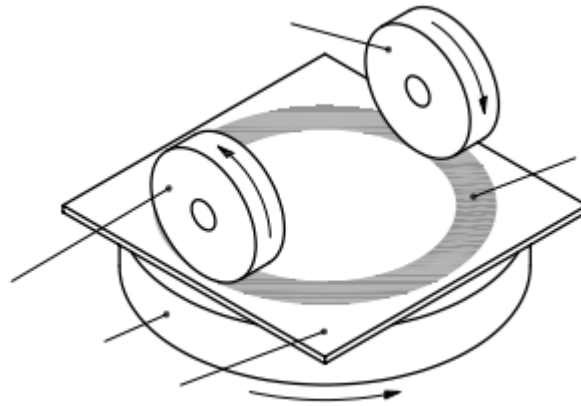


Figura 4. 21 Exemplo de um teste à abrasão, adaptado de [32]

A resistência à abrasão é então calculada através da perda de massa após 1000 ciclos [32].

4.2.12 Resistência ao impacto

A norma NP EN ISO 6272-1 descreve os testes de resistência ao impacto como “um método de avaliação da resistência de uma película de tinta seca, verniz ou produto similar à fissuração ou ao destacamento do substrato quando submetido a uma deformação provocada pela queda de uma massa, com um indentador esférico com 20 mm de diâmetro, que cai sob condições normalizadas”. Estes testes permitem assim determinar a resistência ao choque do produto formulado [33].

A preparação de amostras para os testes baseia-se na aplicação do revestimento de uma placa metálica, a par do teste de embutimento e do mandril, contudo as suas dimensões são maiores, pois devem permitir a realização do teste em 5 posições diferentes afastadas entre si, pelo menos, 4 cm e a 2 cm das arestas da placa, tal como se mostra na figura 4.22 [33].

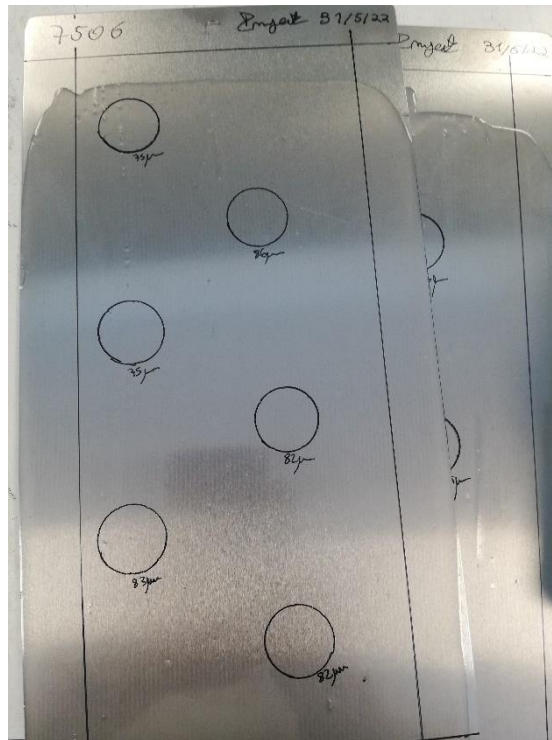


Figura 4. 22 Exemplo de uma amostra para a realização de um teste de resistência ao impacto

A realização destes testes teve como base a norma NP EN ISO 6272-1, sendo ela a seguinte [33]:

- Fixar a placa na matriz do equipamento, tal como descrito na figura 4.23, com a face revestida voltada para cima;
- Colocar a massa no tubo guia à altura pretendida e deixar cair sobre a placa;
- Observar a existência, ou não, de fissuração do revestimento. Se não se verificar nenhum destaque e/ou fissuração deve-se repetir o procedimento, só que a uma altura maior, até que se verifique o destaque e/ou fissuração;
- Quando se obtiver a fissuração deve realizar-se uma nova repetição, só que agora a uma altura 2,5 cm abaixo da que a fissuração ocorreu. Se não houver fissuração a esta nova altura, deve repetir-se o ensaio mais 4 vezes nesta altura;
- Tendo o revestimento resistido a 4 quedas das últimas 5 realizadas a esta altura, podemos concluir que esse valor é o satisfatório.

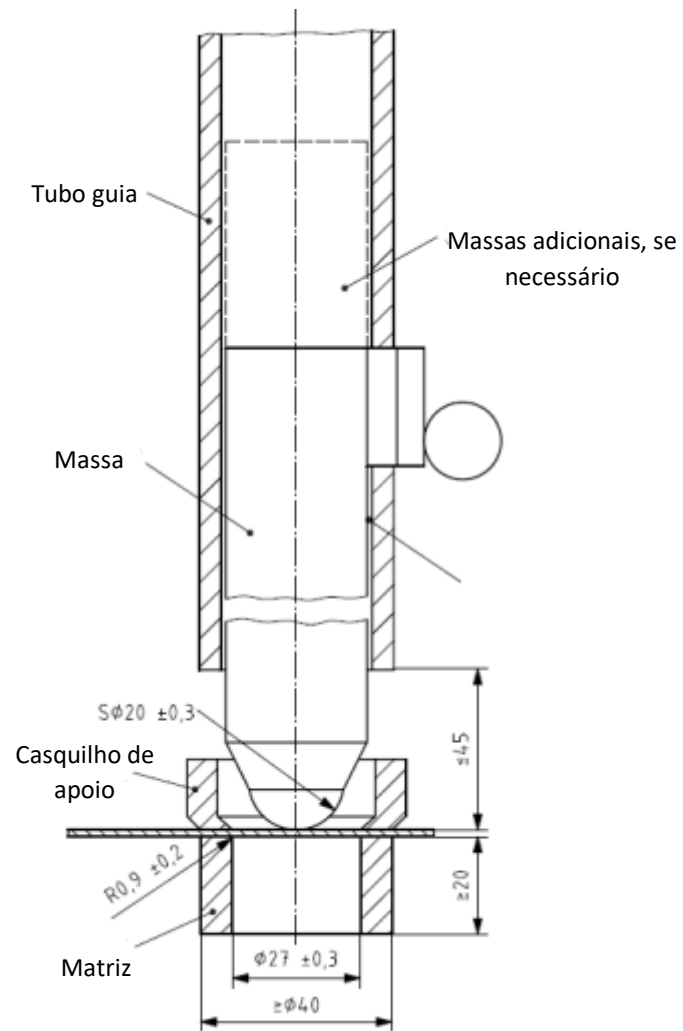


Figura 4. 23 Esquema do equipamento utilizado para a realização de testes de impacto, adaptado de [33]

5. Resultados e discussão

Neste capítulo estão discriminados os resultados para todos os testes e formulações realizadas ao longo do estágio.

O objetivo deste trabalho encontra-se na formulação de um revestimento que aplicado num substrato a seco e a húmido, não permita o aparecimento de bolhas osmóticas entre outras deformidades possuindo uma boa aderência ao substrato.

Este capítulo está dividido em 3 partes, correspondendo às 3 fases do projeto, sendo elas as seguintes:

- Testes aos produtos existentes no mercado;
- Realização de uma nova formulação para um sistema de revestimento para pavimentos;
- Testes de certificação à formulação obtida.

A maneira de testar a aderência dos produtos é através de testes *pull-off*. Foram realizados mais testes de aderência às diferentes formulações, contudo este teste é o mais importante. O objetivo é ter então uma pequena diferença dos valores do teste de *pull-off* entre as amostras a seco e a húmido, assim como a existência do mesmo tipo de fratura em ambos os casos, que se pretende que sejam apenas fraturas no substrato. Aliado a estes testes de aderência é realizado, paralelamente, testes à densidade e à viscosidade da mistura para revestimento, assim como testes de secagem e de dureza pendular ao revestimento já aplicado no substrato. Apenas na última fase é que se realizaram outros testes, isto devido a serem testes necessários para poder certificar a formulação.

As características principais pretendidas nos sistemas de revestimento de pavimentos é possuírem uma diferença baixa entre a aplicação seca e húmida, o tipo de fratura nos testes de aderência serem em ambas as amostras uma fratura no substrato, um valor elevado nos testes de dureza pendular e por fim o aspeto da aplicação tanto em seco como em húmido, visto que o propósito deste trabalho é a formulação de um revestimento que não apresente bolhas e/ou crateras depois de aplicado e devidamente curado. Existem ainda outras características, que se deve ainda ter em conta, mas mais como um critério final como uma espécie de critério de desempate, nas escolhas de componentes na preparação da formulação, sendo eles o valor de viscosidade, pretendendo-se que seja o mais baixo possível sem que comprometa as características da formulação, a secagem e a densidade do sistema.

Importante ainda referir que, nas duas primeiras partes, é necessário cerca de 7-14 dias para a obtenção de resultados, devido ao volume de testes e amostras. O que por vezes não permite, na hora, a escolha da melhor formulação para prosseguir o projeto. Por exemplo nas resinas a formulação B2 tem melhores resultados que a formulação B1, contudo nos testes às formulações com diferentes endurecedores/agentes de cura utilizou-se como base a formulação B1. Contudo isto não afeta o propósito nem o resultado do trabalho. Na última fase, já com algumas conclusões tiradas sobre as características da formulação, como a rapidez de cura do produto, foi possível antecipar algumas etapas, não sendo necessário a espera de 7 a 14 dias como nas fases anteriores.

5.1 Fase 1 – Produtos da Barbot existentes no mercado

No início da formulação de revestimentos é sempre importante, numa primeira instância, estudar os produtos já existentes no mercado nessa área. Isto irá servir como um meio de comparação futura e também uma forma de se poder observar o estado da tecnologia atual.

Como forma de estudar o estado atual dos produtos que a Barbot comercializa, foram realizados diversos testes aos produtos que a Barbot utiliza como sistema de revestimento para pavimentos, estando eles descritos na tabela 5.1. sistemas A, B C e D.

Tabela 5. 1 Diferentes sistemas utilizados e as suas características

Sistema	Tipo de revestimento	% de sólidos	Tipo de base
A	Epóxi pigmentado	66	Solvente
B	Epóxi não pigmentado	100	Solvente
C	Epóxi não pigmentado	45	Solvente
D	Epóxi pigmentado	52	Aquosa

Através da tabela 5.1 é observável que todos os sistemas diferem entre si, possuindo apenas uma característica em comum, serem baseados em sistemas epoxídicos.

Teste de adesão

A tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos relativamente ao teste de aderência realizados nestes sistemas.

Tabela 5. 2 Resultados relativos aos testes de aderência

Sistema	Tipo de fratura		Valor da tensão de aderência (MPa)		Diferença entre os valores da tensão (seco – submerso) (MPa)	Defeitos de película	
	Submerso	Seco	Submerso	Seco		Submerso	Seco
A	Adesiva	Substrato	3,11	6,06	2,95	Crateras	Crateras
B	Substrato	Substrato	4,8	6,82	2,02	Bolhas	Poucas crateras
C	Adesiva	Substrato	3,59	5,30	1,71	Bolhas	Poucas crateras
D	Substrato	Substrato	4,97	5,85	0,88	Crateras	Poucas crateras

A análise para estes resultados é realizada da seguinte forma, primeiramente pelo tipo de fratura que ambos os ensaios a seco e submerso têm, sendo fulcral ser no substrato para o ensaio submerso uma vez que o propósito do trabalho é a formulação de um sistema de revestimento de pavimentos para aplicar em condições de elevada humidade. Com isto dito pode-se afirmar que os sistemas A e C não são adequados para este tipo de aplicações devido a terem, no ensaio a submerso, um tipo de fratura adesiva. No anexo A.1 encontram-se exemplos destes diferentes tipos de fraturas.

De seguida utiliza-se o outro fator disponível para poder escolher o melhor sistema, sendo ele a diferença entre os valores de tensão de aderência a seco e submerso. À primeira vista o sistema D é o melhor, quando comparado com o sistema B. Contudo somente este dado não permite determinar com certeza, a superioridade pelo sistema D. Para tal é necessária mais informação e esta é fornecida pelo teste da dureza pendular.

Dureza Pendular

Estes testes para além de darem informação relativamente à dureza do revestimento, ainda permitem tirar conclusões relativamente ao tempo de cura que o revestimento tem e que possibilita a sua utilização, contudo esta informação é meramente informativa. Na figura 5.1 são apresentados os resultados dos testes de dureza pendular realizados nestes sistemas no período de 14 dias.

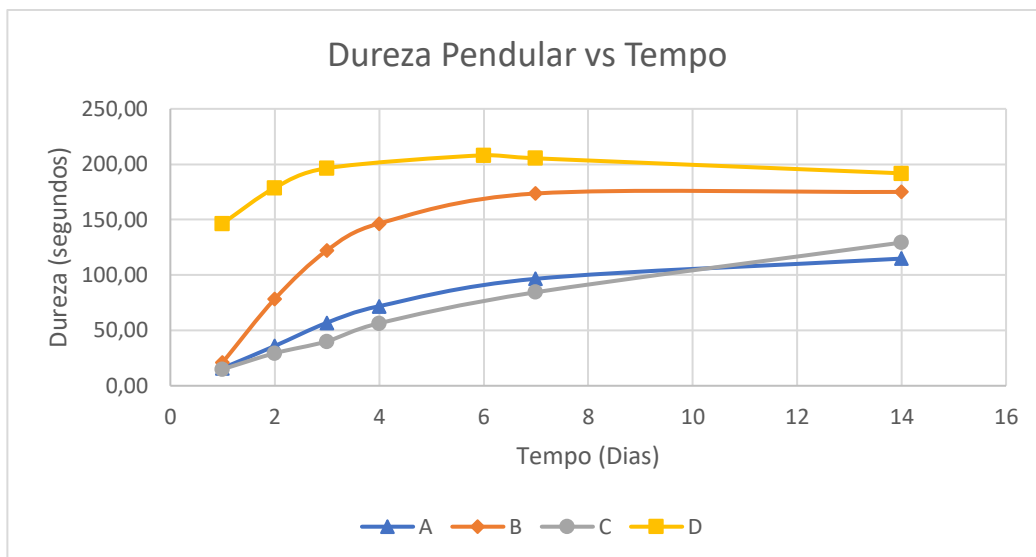


Figura 5. 1 Representação gráfica dos valores obtidos no teste de dureza pendular

Com estes dados juntamente com os do teste de aderência, pode-se concluir que o sistema D é sem dúvida o sistema, que atualmente existe, mais adequado para aplicação em substratos com condições de humidade elevadas. Isto devido a ter, quando comparado com os outros sistemas, um elevado valor de dureza pendular. É visível que o sistema B após 7 dias fica com um valor de dureza considerável, contudo o sistema D obtém valores mais elevados desde o dia 1. Este teste vêm reforçar o facto dos sistemas A e C serem inadequados devido aos seus valores baixos de dureza pendular.

É ainda visível que em termos de cura completa o sistema D é bastante mais rápido quando comparado com o B, uma vez que possui quase o valor máximo de dureza pendular após 24 horas de cura, enquanto que no sistema B para isso acontecer são necessário 7 dias. Os valores obtidos para a determinação destes testes encontram-se no anexo A.2.

Conclusão

A tabela 5.3 apresenta um breve resumo dos valores obtidos para os diferentes ensaios dos quatro sistemas em estudo.

Tabela 5. 3 Resumo dos valores dos sistemas existentes no mercado

Sistemas	Tipo de fratura (Submerso)	Dureza pendular ao fim de 7 dias (s)	Viscosidade (KU)	Defeitos de superfície (Submerso)
A	Adesiva	96,60	100,1	Crateras
B	Substrato	173,60	67,9	Bolhas
C	Adesiva	84,47	58,9	Bolhas
D	Substrato	205,33	>143	Crateras

Apesar de que com estes testes poder-se estar mais inclinados a aceitar o sistema D, como o mais adequado para aplicar, isto não significa que seja o melhor dado existirem problemas na sua aplicação em condições de elevada humidade como falhas visuais na forma de crateras, como visível na figura 5.2. Isto significa que foram criadas bolhas e depois rebentaram.



Figura 5. 2 Fotografia da aplicação do sistema D num substrato submerso, com base nos procedimentos descritos no capítulo 4

Outro factor que coloca alguns entraves na aceitação do sistema D como uma opção viável é o valor da sua viscosidade. O sistema possui um valor superior a 143 KU, indicando assim que este produto, apesar de ter valores aceitáveis no caso dos testes de tensão de aderência, não deve ser utilizado como barreira de vapor/revestimento de pavimentos húmidos, uma vez que prejudica a aplicação do revestimento. Os restantes valores da viscosidade para os outros sistemas encontram-se no anexo A.2, juntamente com valores de outros testes. No anexo B

apresenta-se a forma de cálculo para determinar a quantidade de produto a aplicar em cada ensaio assim como os valores utilizados para todos os ensaios do projeto.

5.2 Fase 2 – Formulação

Tendo conhecimento de como está o panorama atual dos produtos comercializados pela Barbot no âmbito de funcionarem como uma barreira de vapor quando aplicados num substrato, chega agora o momento de realizar testes para determinar uma formulação que consiga obter os resultados desejados.

Para tal vão ser testados todos os componentes que caracterizam um sistema de revestimento para pavimentos como as resinas, os agentes de cura (aminas) e diversos aditivos (tais como promotores de aderência e adsorvedores de humidade). São ainda avaliados o grau de PVC, a variação da viscosidade e por fim a razão de equivalentes da reação entre os equivalentes da resina e do agente de cura.

Estes testes irão servir então para escolher, em cada componente, qual o melhor com o objetivo de chegar à fase 3 com a melhor formulação possível. Ou seja, é como se fosse formada uma equipa somente com os melhores jogadores para cada posição.

5.2.1 Resinas

Como ponto de partida, começou por se fazer testes a formulações cuja diferença principal estava na resina, mas que todo o resto da composição era igual, seja na quantidade e no tipo de cargas, diluente reativo, e cargas aliado à existência da mesma razão de equivalentes entre a resina e agente de cura.

Foram testadas duas resinas epoxídicas apresentadas na tabela 5.4, com o propósito de saber com qual se obteria a melhor performance.

Tabela 5. 4 Diferentes resinas utilizadas

Formulação	Tipo de resina
B1	Bisfenol A/F
B2	Bisfenol A

Apesar da sua similaridade no tipo de resina elas possuem diversas diferenças, algumas já foram referidas no capítulo 2 como a diferença na viscosidade. Algo que foi comprovado

sendo o valor da viscosidade para a formulação B1 igual a 115,0 KU e 121,2 KU para a formulação B2.

Teste de adesão

A tabela 5.5 apresenta os resultados dos testes de *pull-off* para ambas as formulações e ainda o tipo de deformação.

Tabela 5.5 Resultados dos testes de *pull-off* para as diferentes resinas

Sistema	Tipo de fratura		Valor da tensão de aderência (MPa)		Diferença entre os valores da tensão (seco - submerso) (MPa)	Defeitos de película	
	Submerso	Seco	Submerso	Seco		Submerso	Seco
B1	Adesiva	Substrato	3,33	6,21	2,88	Bolhas e crateras	Crateras
B2	Substrato	Substrato	5,69	6,66	0,97	Bolhas e crateras	Crateras

Com estes resultados pode-se dizer que relativamente ao teste de adesão a formulação B2 é a que possui a melhor performance, visto ter uma fratura no substrato nas diferentes amostras. Aliado a ela a diferença entre os valores de tensão de aderência também é o mais baixo, porém como existe uma diferença clara no tipo de fratura a escolha é imediata, a diferença entre os valores de tensão iria apenas neste caso avaliar a coesão do betão (substrato) e não a aderência a este.

Dureza pendular

A figura 5.3 apresenta os valores do teste de dureza pendular para as duas formulações no período de 14 dias, cujos valores se encontram no anexo C.1

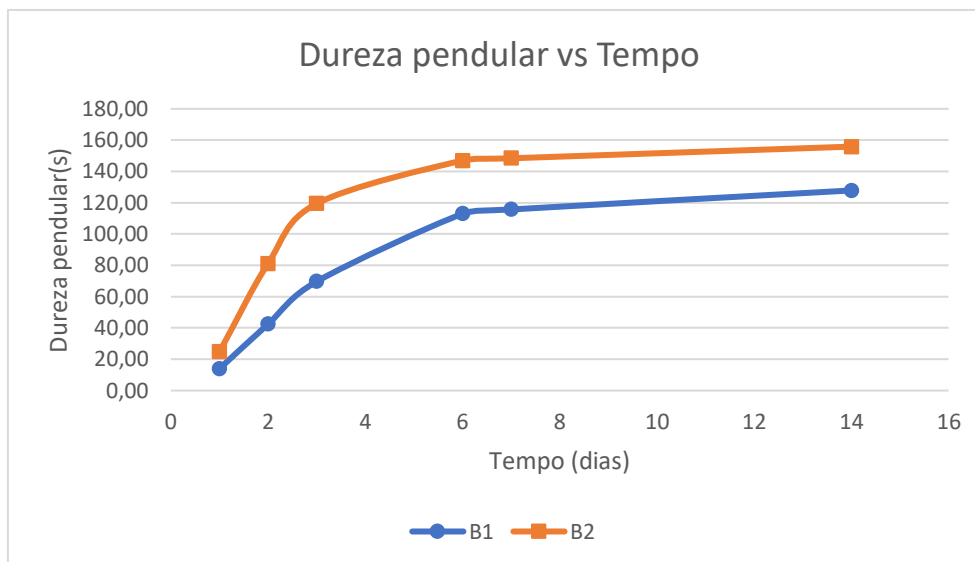


Figura 5. 3 Gráfico representativo dos valores obtidos da dureza pendular ao longo de 14 dias

Relativamente ao teste da dureza pendular é possível avaliar a formulação B2 como sendo ligeiramente mais rígida quando comparada com a B1. Esta diferença começa logo nas primeiras 24 horas, sendo que aqui é apenas uma ligeira diferença, mas que vai aumentando ao longo do tempo, indicando que a formulação B2 obtém uma maior rigidez ao longo do tempo, o que é algo importante pois isto significa que o revestimento irá ser mais rígido e mais difícil será a formação de bolhas osmóticas. Contudo o facto de demorar cerca de 6 dias para atingir cerca de 90% do seu valor máximo de rigidez não é o mais satisfatório, uma vez que pode permitir a existência de algum tipo de deformação visual no revestimento, como observável na figura 5.4, onde há a existência de bolhas e a existência de crateras após a aplicação da formulação B2 no substrato submerso.



Figura 5. 4 Fotografia do ensaio num substrato submerso aplicado com a formulação 7470.B2

Conclusão

A tabela 5.6 apresenta um breve resumo dos valores obtidos para os ensaios das resinas.

Tabela 5. 6 Resumo do ensaio das resinas

Sistemas	Tipo de fratura (Submerso)	Dureza pendular ao fim de 7 dias (s)	Viscosidade (KU)	Defeitos de superfície (Submerso)
B1	Adesiva	115,73	115,0	Bolhas e Crateras
B2	Substrato	148,40	121,2	Bolhas e crateras

Sem dúvida que a escolha é a formulação B2, contudo é sabido que ainda é necessário otimizar os restantes elementos que constituem o revestimento, pois existe a formação de bolhas e crateras no revestimento, tal como visível na figura 5.4. Aliado a isto o seu valor da viscosidade é elevado, ainda mais elevado que o do sistema B1 o que à partida indicaria um desfecho diferente uma vez que a importância de ter uma viscosidade baixa acontece devido às formulações que assim têm esta característica, possuem uma melhor aderência nos

revestimentos tendo um melhor poder de impregnação no betão. Contudo este facto não foi observado e a formulação B2 obteve assim o lugar de titular na nossa equipa.

5.2.2 Agentes de cura - Aminas

Os agentes de cura, ou endurecedores, como já explicados anteriormente são os componentes que se irão adicionar à formulação de forma a produzir o revestimento. Neste projeto somente se utilizou aminas como agentes de cura sendo elas denominadas como E1 a E7. Ainda como referido anteriormente essas aminas podem ser de diversos tipos, na tabela 5.7 estão apresentadas as aminas utilizadas assim como o seu respetivo tipo.

Tabela 5. 7 Diferentes aminas utilizadas

Amina	Tipo de amina
E1	Base de <i>Mannich</i>
E2	Amino poliamida
E3	Poliamina cicloalifática, Isophorona diamina
E4	Poliamina cicloalifática modificada
E5	Amino poliamida
E6	Poliamina modificada
E7	Poliamina modificada

Testes de adesão

A tabela 5.8 apresenta os resultados obtidos relativamente aos testes de aderência realizados nestes ensaios.

Tabela 5. 8 Valores obtidos nos testes de aderência para os sistemas com diferentes endurecedores

Sistema	Tipo de fratura		Valor da tensão de aderência (MPa)		Diferença entre os valores da tensão (seco – submerso) (MPa)	Defeitos de película	
	Submerso	Seco	Submerso	Seco		Submerso	Seco
E1	Substrato	Substrato	5,28	5,51	0,23	Bolhas e crateras	Bolha e Crateras
E2	Adesiva	Substrato	2,74	4,81	2,07	Bolhas e crateras	Poucas bolhas, crateras
E3	Adesiva	Substrato	3,01	5,79	2,78	Bolhas	Pouca bolhas
E4	Adesiva	Substrato	3,21	5,58	2,37	Bolhas e crateras	Bolhas e crateras
E5	Adesiva	Substrato	2,85	4,95	2,10	Crateras	Crateras
E6	Substrato	Substrato	4,65	6,20	1,55	Bolhas e crateras	Quase nenhuma bolha
E7	Adesiva	Substrato	0,92	5,89	4,97	Bolhas e crateras	1 bolha

Aqui tem-se 2 resultados que apresentam ser positivos, sendo eles o do sistema E1 e o do E6. Agora sim, o valor da diferença entre os valores de tensão de aderência torna-se mais relevante para a escolha da amina utilizada no sistema E1. Isto é ainda complementado com os valores da viscosidade destes dois sistemas, o valor da viscosidade do sistema E1 é igual a 82,8 KU enquanto o do sistema E6 é igual a 88,8 KU. Apesar de ser uma pequena diferença é algo a considerar. Os restantes valores de viscosidade, assim como de outros testes encontram-se no anexo C.2.

Dureza pendular

Estando ainda em dúvida na escolha de qual amina a utilizar, este teste será o último critério de desempate, mesmo existindo uma maior inclinação para a escolha da amina do sistema E1. A figura 5.4 apresenta os valores da dureza pendular ao longo de 14 dias.

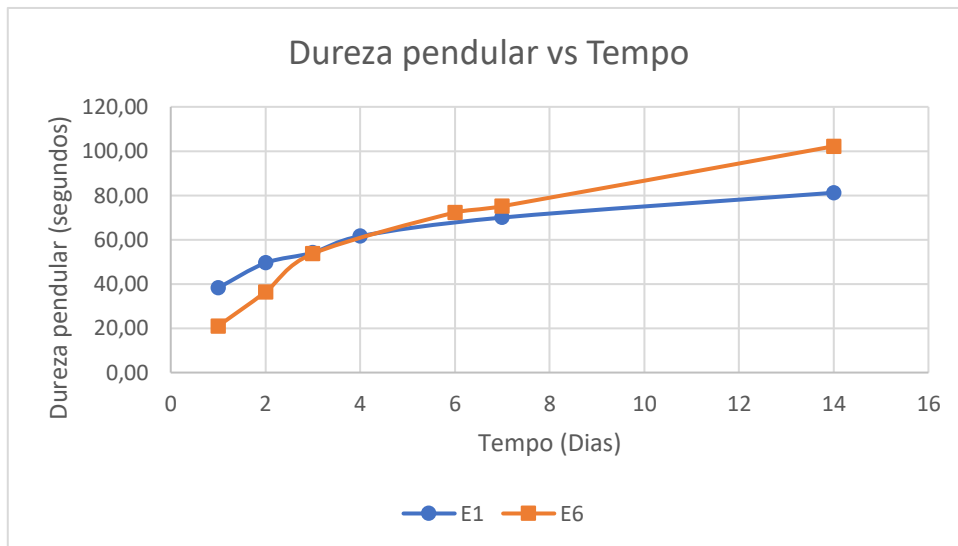


Figura 5. 5 Representação gráfica dos valores de dureza pendular vs o tempo entre os sistemas E1 e E6

Mesmo com um valor mais elevado no fim de 14 dias no valor de dureza pendular, o facto de o sistema E6 só superar o sistema E1 a partir do dia 6 faz com que o sistema E1 seja o sistema que mais rapidamente pode ser utilizado. Pois obtém em menor tempo quase o seu valor máximo de dureza.

Conclusão

A tabela 5.9 mostra um breve resumo dos valores obtidos para os diferentes sistemas de endurecedores.

Tabela 5. 9 Resumo do ensaio aos sistemas com diferentes endurecedores

Sistemas	Tipo de fratura (Submerso)	Dureza pendular ao fim de 7 dias (s)	Viscosidade (KU)	Defeitos de superfície (Submerso)
E1	Substrato	70,00	82,8	Bolhas e crateras
E2	Adesiva	33,33	>143	Bolhas e crateras
E3	Adesiva	112,00	74,4	Bolhas
E4	Adesiva	95,20	77,0	Bolhas e crateras
E5	Adesiva	35,07	>143	Crateras
E6	Substrato	75,13	88,8	Bolhas e crateras
E7	Adesiva	61,13	89,4	Bolhas e crateras

O sistema E1 é a escolha mais correta relativamente a este componente, visto que todos os testes realizados apontam para isso. Contudo em termos do aspeto visual, tanto o sistema E1 como o E6 possuem bastantes bolhas nos ensaios a submerso, tal como se pode observar na

figura 5.6. Porém escolhe-se o E1 devido à sua *performance* nos testes, ignorando, para já, o facto de possuir um aspeto visual não desejável.

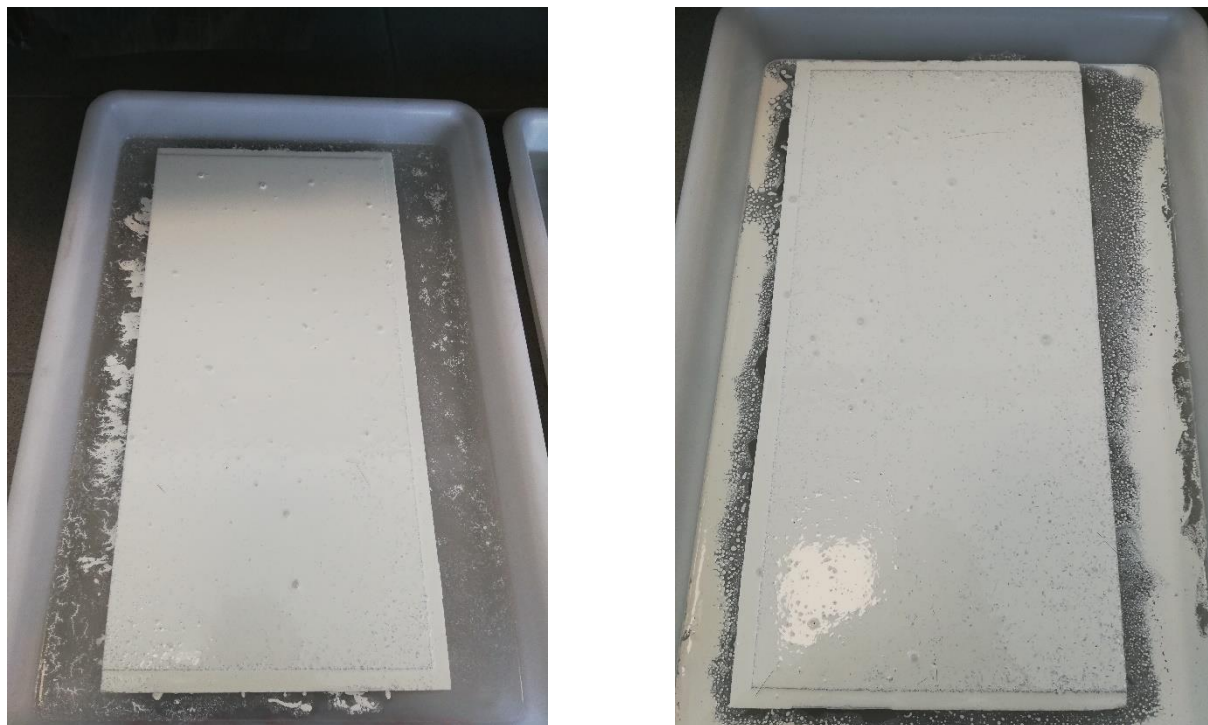


Figura 5. 6 Fotografia dos ensaios da aplicação do sistema E1, à esquerda, e o E6, à direita

De notar que a amina do sistema E1 é uma amina de cura rápida reagindo com a formulação em cerca de 20 minutos.

5.2.3 Promotores de aderência

Começa-se pelos primeiros testes aos aditivos, sendo o primeiro os promotores de aderência. A tabela 5.10 apresenta os diferentes promotores utilizados e o respetivo tipo. Importante referir que o agente de cura utilizado para a formação dos revestimentos é o escolhido no teste anterior (E1).

Tabela 5. 10 Diferentes tipos de promotores de aderência utilizados

Formulações com diferentes promotores de aderência	Tipo de promotor de aderência
B3	Silano com funcionalidade epoxídica
B4	Resina de poliéster modificada (isenta de solventes)
B5	Resina de poliéster modificada

Testes de adesão

A tabela 5.11 apresenta os valores obtidos relativamente aos testes de aderência realizados às diferentes formulações.

Tabela 5. 11 Valores dos testes de adesão nas diferentes formulações do ensaio dos promotores de aderência

Sistema	Tipo de fratura		Valor da tensão de aderência (MPa)		Diferença entre os valores da tensão (seco – submerso) (MPa)	Defeitos de película	
	Submerso	Seco	Submerso	Seco		Submerso	Seco
B3	Substrato	Substrato	4,34	5,62	1,28	Pouquíssimas bolhas e crateras	1 bolha pequena
B4	Adesiva	Substrato	2,45	5,47	3,02	Muitas Bolhas	-
B5	Adesiva	Substrato	3,13	5,50	2,35	Muitas Bolhas	Poucas bolhas

A escolha do promotor de aderência é direta, a formulação B3 é a única que cumpre os requisitos de possuir uma fratura no substrato em ambas os ensaios. Para enfatizar a escolha, o sistema B3 é aquele que possui a menor viscosidade, sendo o valor igual a 66,1 KU quando comparado com os outros sistemas que apresenta valores de 79,0 KU e 92,8 KU, respetivamente para os sistemas B4 e B5.

Dureza pendular

A figura 5.7 apresenta os valores da dureza pendular para as 3 formulações durante 14 dias.

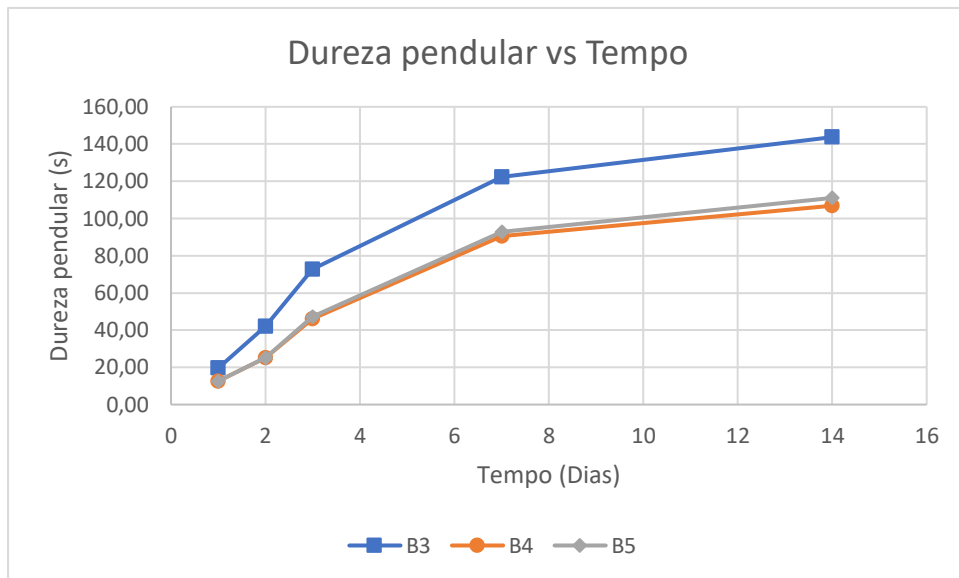


Figura 5. 7 Representação gráfica dos valores de dureza pendular vs o tempo entre os sistemas de promotores de aderência.

Tal como no ensaio de adesão é visível a superioridade da formulação B3 em relação às outras duas. Vê-se que apesar de não ter a melhor dureza inicial, essa é superior à dos outros dois, assim como no valor máximo. Todos estes valores encontram-se no anexo C.3 juntamente com os valores de outros testes realizados.

Conclusão

A tabela 5.12 apresenta um breve resumo dos valores obtidos para os diferentes promotores de aderência.

Tabela 5. 12 Resumo do ensaio dos promotores de aderência

Sistemas	Tipo de fratura (Submerso)	Dureza pendular ao fim de 7 dias (s)	Viscosidade (KU)	Defeitos de superfície (Submerso)
B3	Substrato	122,27	66,1	Pouquíssimas bolhas e crateras
B4	Adesiva	90,53	79,0	Muitas Bolhas
B5	Adesiva	92,87	92,8	Muitas Bolhas

A escolha da formulação B3 é inequívoca pelos valores obtidos nos diferentes testes, e aliado a isso possuem um aspeto visual muito bom, como visível na figura 5.8, onde existem poucas e pequenas bolhas no substrato submerso.

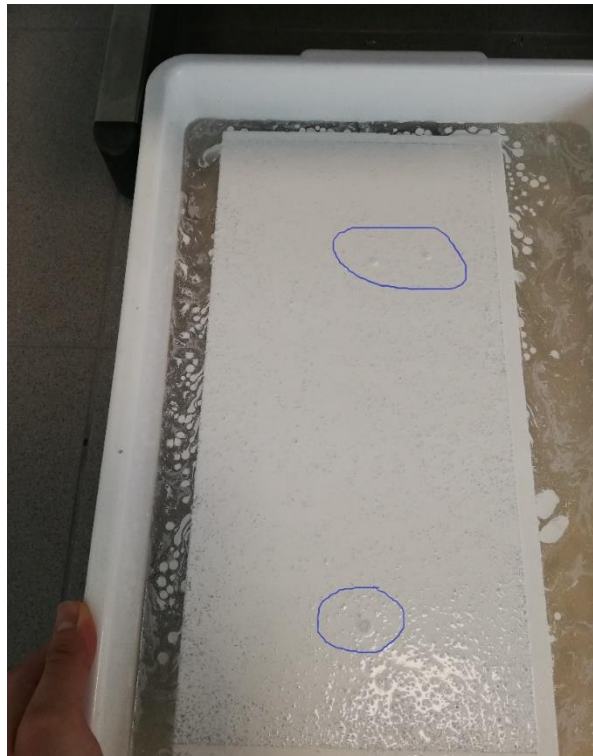


Figura 5. 8 Fotografia do ensaio submerso do sistema B3

5.2.4 Adsorvedores de Humidade

Os próximos aditivos a serem estudados são os adsorvedores de humidade, tendo sido utilizados 3 tipos de adsorvedores de humidade, sendo eles descritos como B6, B7 e B8.

Testes de adesão

A tabela 5.13 apresenta os valores obtidos para os diferentes sistemas com diferentes adsorvedores de humidade.

Tabela 5. 13 Diferentes valores obtidos nos testes de adesão para as formulações com diferentes adsorvedores de humidade

Sistema	Tipo de fratura		Valor da tensão de aderência (MPa)		Diferença entre os valores da tensão (MPa)	Defeitos de película	
	Submerso	Seco	Submerso	Seco		Submerso	Seco
B6	Adesiva	Não foi possível realizar	2,21	-	-	Bolhas e crateras	Não foi possível realizar
B7	Adesiva	Substrato	3,09	5,83	2,74	Bolhas e crateras	Poucas bolhas, crateras
B8	Adesiva	Substrato	3,73	5,88	2,15	Poucas bolhas	Poucas bolhas

Ao contrário do que tem acontecido até agora, no estudo deste aditivo notou-se que nenhum dos sistemas era positivo. Inclusive no sistema B6 não foi possível realizar a aplicação do revestimento a seco devido à sua rápida cura e elevada viscosidade, superior a 143 KU. O ensaio não foi repetido devido à obtenção de um resultado negativo no substrato submerso, fazendo com que não fosse necessário repetir no seco. As restantes formulações possuem fraturas adesivas no ensaio submerso, fazendo com que nenhuma delas seja adequada para utilização. Aliado a isto o aspeto visual final de todas as formulações é indesejável apresentando bolhas em todos os substratos submersos, como visível na figura 5.9, sendo somente a formulação B8 com a existência de uma menor quantidade de bolhas.

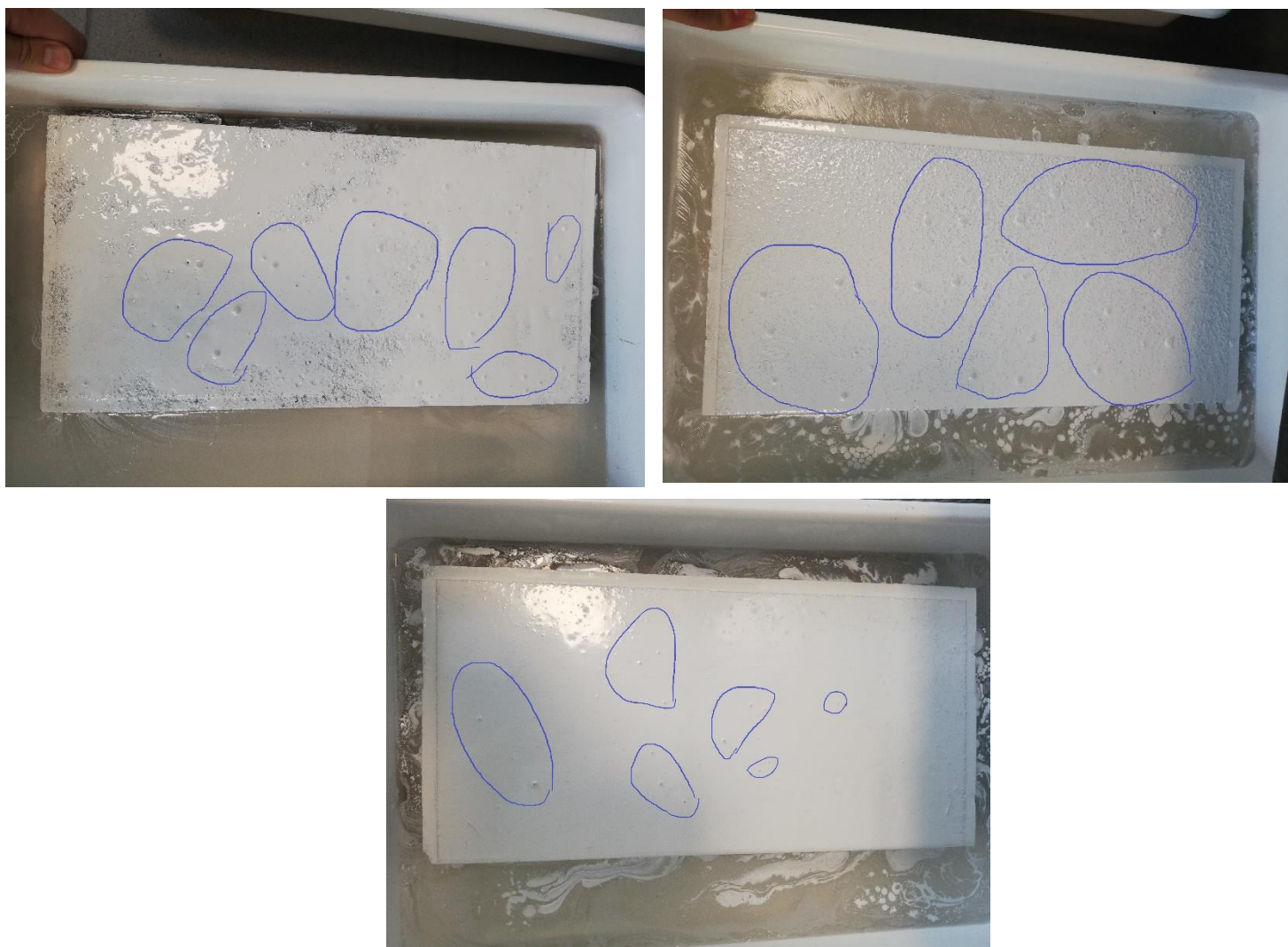


Figura 5. 9 Fotografia do aspeto visual dos diferentes sistemas de revestimento com absorvedores de humidade – B6: Superior esquerdo; B7: Superior Direito; B8: Inferior

É ainda possível observar na imagem, no substrato revestido com o sistema B6, o que tinha sido referido anteriormente sobre as dificuldades na sua aplicação devido ao seu valor elevado de viscosidade, que junto com o tempo de cura rápido não permite a melhor aplicação.

Como nenhuma destas formulações irá ser escolhida, os valores do teste da dureza pendular e o respetivo gráfico e ainda os valores de outros testes a estes sistemas são apenas apresentados no anexo C.4.

5.2.5 Razão entre os equivalentes

Estes ensaios são um pouco mais peculiares quando comparados com os anteriores, pois para a sua realização o que vai ser alterado são as quantidades de formulação relativamente ao agente de cura. Para isto irá utilizar-se uma formulação usando os dados obtidos até agora, ou seja, a formulação usada em B3 com a resina do B2 e com o agente de cura E1. O que se quer

aqui determinar é qual a melhor razão de equivalentes a usar. A, tabela 5.14, apresenta os diferentes sistemas com os seus respectivos valores de equivalentes, referir ainda que valores abaixo de 1 indicam que existe mais resina que agente de cura, estes papéis invertem-se quando o valor da razão é superior a 1.

Tabela 5. 14 Diferentes valores da razão entre os equivalentes

Sistema	Razão entre os equivalentes
R1	0,8
R2	0,9
R3	1,0
R4	1,1
R5	1,2

Teste de adesão

Na seguinte tabela 5.15 estão apresentados os diferentes resultados obtidos para os testes de adesão relativos aos sistemas das diferentes razões entre os equivalentes.

Tabela 5. 15 Diferentes valores obtidos nos testes de adesão para os sistemas de diferentes razões de equivalentes

Sistema	Tipo de fratura		Valor da tensão de aderência (MPa)		Diferença entre os valores da tensão (seco - submerso) (MPa)	Defeitos de película	
	Submerso	Seco	Submerso	Seco		Submerso	Seco
R1	Substrato	Substrato	4,90	6,08	1,19	Poucas bolhas	Poucas e pequenas bolhas
R2	Substrato	Substrato/Cola	4,75	4,83	0,09	Bolhas e crateras	Poucas e pequenas bolhas
R3	Adesiva	Substrato	4,56	5,83	1,27	Bolhas, crateras e revestimento rugoso	Pequenas bolhas
R4	Substrato	Substrato	4,61	5,49	0,88	Muitas bolhas, crateras	Pequenas bolhas
R5	Substrato	Substrato	5,08	4,06	-1,02	Bolhas e crateras	Pequenas bolhas

Aqui é possível observar algo que nunca tinha acontecido noutros sistemas que é o facto de se ter vários sistemas com resultados no teste de adesão bastante positivos. Não se consegue explicar por que razão é que o sistema R3 é o único que não obteve um resultado positivo, contudo não se pode descartar a possibilidade de ter existido algum tipo de erro na sua aplicação.

Existe ainda mais um caso a notar e esse é o do R2 no ensaio a seco, que obteve uma fratura de duas maneiras, no substrato e na cola. No entanto como a forma da fratura na cola se refere ao ensaio a seco e não no submerso pode-se considerar tratar-se de um pequeno erro que pode ter ocorrido devido a algum tipo de má aplicação da cola ou algum tipo de problema desta em aderir ao revestimento.

Somente com os dados dos testes de adesão não é possível escolher, diretamente um entre estas 4 opções existentes.

Teste de dureza pendular

A figura 5.10 apresenta um gráfico dos valores da dureza pendular entre todos os sistemas deste ensaio, mesmo com o sistema R3 já de fora da escolha. Todos os valores encontram-se no anexo C.5

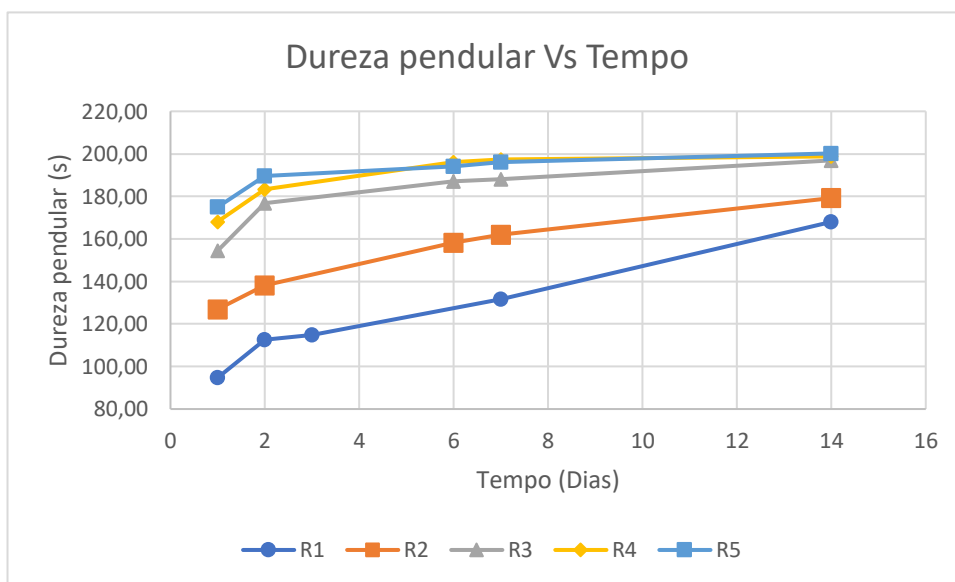


Figura 5. 10 Representação gráfica dos valores de dureza pendular vs tempo entre os sistemas com diferentes razões de equivalentes

É possível observar diretamente que nas primeiras 24 horas o melhor resultado é o do R5 enquanto o pior é o do R1. Apesar de os valores logo à partida serem bastante elevados quando comparados com os outros sistemas até agora realizados, o sistema R1 quando comparado com os seus pares é o que tem o pior resultado.

Curiosamente o resultado para estes sistemas apresenta-se numa forma que vai melhorando à medida que se aumenta a razão de equivalente, uma vez que esses sistemas possuem um excesso de amina fazendo com que haja uma maior e mais rápida reação com os grupos epóxi, por esta razão é que os valores de dureza são maiores.

Contudo a não existência de diferenças significativas não permite ainda realizar uma escolha relativamente ao sistema a usar.

Aspetto visual e Viscosidade

Como último recurso é necessário recorrer ao aspeto visual dos sistemas quando aplicadas num substrato submerso assim como o seu valor de viscosidade.

Infelizmente aqui é que aparecem as distinções, apesar dos sistemas R1 e R5 terem os maiores valores de viscosidade, 110,5 KU e 110,4 KU, respetivamente são também os que apresentam os melhores aspetos visuais com a existência de poucos defeitos visuais, como pode ser observado na figura 5.11. Os valores das viscosidades dos restantes sistemas assim como imagens do seu aspeto visual encontram-se no anexo C.5



Figura 5. 11 Diferenças visuais entre o sistema R1 e o sistema R5

Apesar de parecer que possui muitas bolhas, o sistema R5 apresenta mais crateras do que propriamente bolhas, estas crateras podem ter sido bolhas que rebentaram, mas também pode ter a ver com a porosidade do substrato fazendo com que a tinta não tivesse sido capaz de “tapar” esses poros

Conclusão

A tabela 5.16 apresenta um breve resumo dos valores obtidos para os sistemas com diferentes razões de equivalentes.

Tabela 5. 16 Resumo dos ensaios relativos aos sistemas com diferentes razões de equivalentes

Sistemas	Tipo de fratura (Submerso)	Dureza pendular ao fim de 7 dias (s)	Viscosidade (KU)	Defeitos de superfície (Submerso)
R1	Substrato	131,60	110,5	Poucas bolhas
R2	Substrato	161,93	104,0	Bolhas e crateras
R3	Adesiva	188,07	100,7	Bolhas, crateras e revestimento rugoso
R4	Substrato	197,40	98,6	Muitas bolhas, crateras
R5	Substrato	196,00	110,4	Bolas e crateras

Mesmo com todos estes dados ainda não é possível escolher com certeza qual dos sistemas utilizar, pois ambos possuem fatores tanto positivos como negativos.

O sistema R1 possui a menor dureza pendular, mas visualmente é mais atrativo que o sistema R5. A viscosidade não ajuda, pois, a diferença entre ambos é insignificante.

Mais à frente serão realizados testes de forma a poder-se realizar uma escolha relativamente a estes sistemas.

5.2.6 PVC

Nestes sistemas vão ser alteradas as quantidades das cargas a usar, resultando em alterações dos valores de PVC em cada formulação. Na denominação dos sistemas encontra-se já o respetivo valor de PVC, ou seja, o sistema PVC0 possui um valor de PVC igual a 0, não tendo nele nenhuma carga. Os restantes sistemas são o PVC0,1, PVC0,2 e o PVC0,3.

Teste de aderência

Na tabela 5.17 apresentam-se os diversos valores correspondentes a cada sistema de PVC.

Tabela 5. 17 Diferentes valores obtidos nos testes de adesão para os sistemas de PVC

Sistema	Tipo de fratura		Valor da tensão de aderência (MPa)		Diferença entre os valores da tensão (seco – submerso) (MPa)	Defeitos de película	
	Submerso	Seco	Submerso	Seco		Submerso	Seco
PVC0,0	Adesiva	Substrato	4,16	5,55	1,39	Bolhas	Duas crateras
PVC0,1	Substrato	Substrato	4,60	4,95	0,35	Bastantes bolhas	Poucas e pequenas Bolhas
PVC0,2	Substrato	Substrato	4,70	5,55	0,85	Bolhas e rugosidade no revestimento	Pouca e pequenas bolhas
PVC0,3	Substrato	Substrato	4,68	5,65	0,97	Bolhas e rugosidade no revestimento	Poucas e pequenas bolhas, crateras

Apesar de ter uma fratura do tipo adesiva, não se descarta o sistema de PVC0,0. Isto devido a que o resultado de fratura adesiva ocorreu devido a um erro ao realizar o ensaio de *pull-off*, visto não se ter feito a típica preparação com o berbequim. Uma segunda realização deste teste não foi possível devido ao pouco tempo disponível, como tal aceitou-se este sistema com a contingência que ainda deverá, juntamente com a razão entre os equivalentes do agente de cura e da resina, passar por mais testes.

Nenhuma conclusão pode ser tirada diretamente sobre os restantes dados dos testes de aderência, como tal são necessários mais ensaios.

Dureza pendular

A figura 5.12 apresenta os valores obtidos relativamente ao teste de dureza pendular dos sistemas de PVC durante um período de 14 dias, sendo que todos os valores encontram-se no anexo C.6.

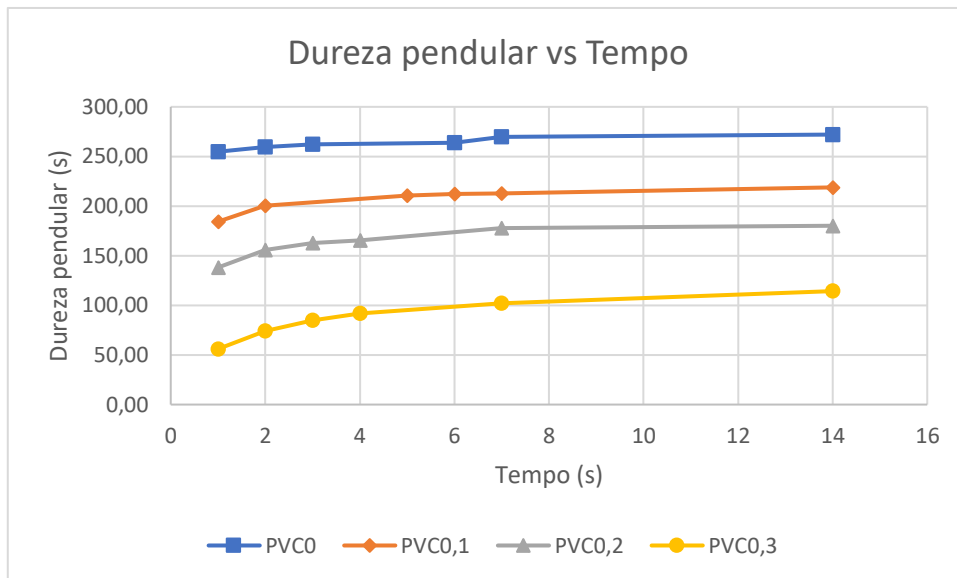


Figura 5.12 Representação gráfica dos valores de dureza pendular vs tempo entre os sistemas de PVC

Com estes dados vemos que existe uma clara distinção entre os valores de dureza pendular, os valores dos sistemas PVC 0,3 e 0,2 são muito inferiores quando comparados com os valores do PVC0 e do 0,1, pode-se mesmo afirmar que o sistema PVC0 obteve um resultado bastante satisfatório pois logo após 24 horas possuiu mais de 90% do seu valor de dureza final.

Com isto pode-se concluir que os sistemas com maior PVC podem não ser os mais indicados, contudo ainda não podem ser excluídos visto que os seus valores no teste de aderência são positivos.

Aspeto visual

Mais uma vez é necessário a análise do aspeto visual de forma a poder excluir algum sistema que não possua as melhores condições. A figura 5.13, apresenta uma imagem com os 4 sistemas aplicados num substrato submerso.

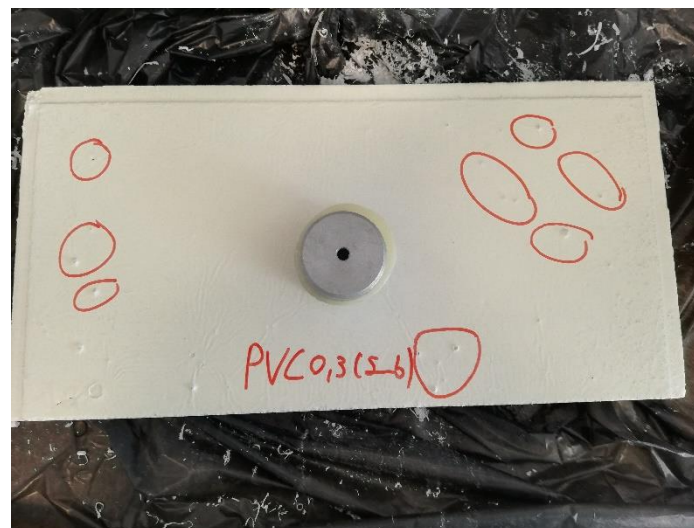
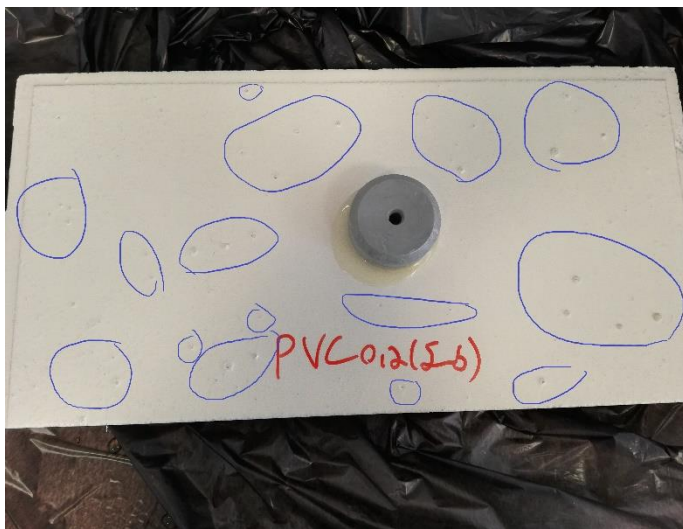
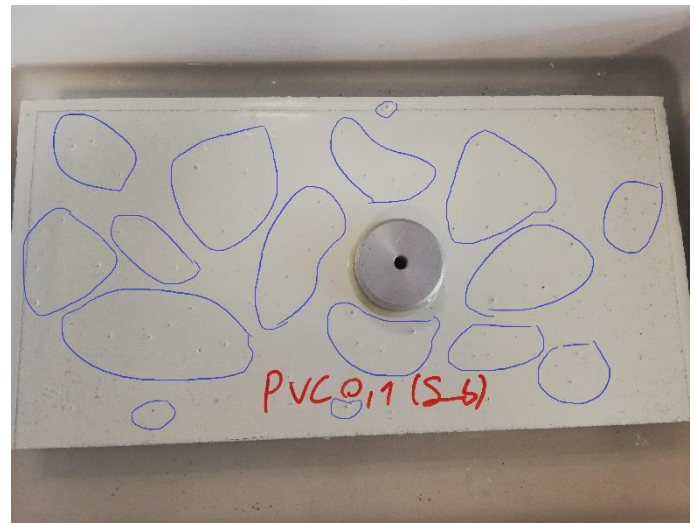
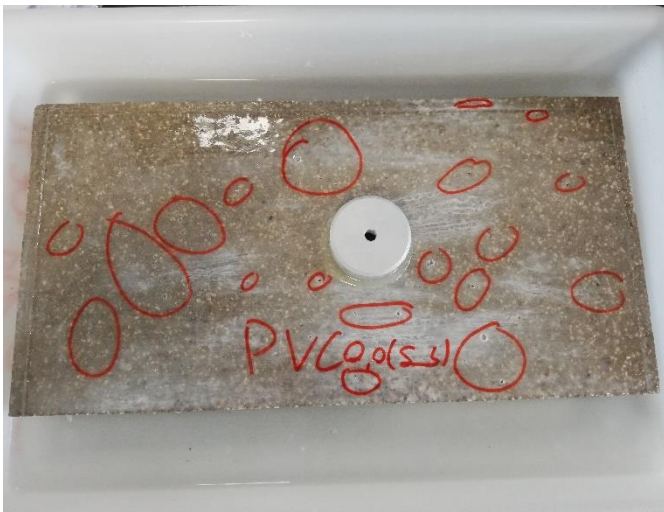


Figura 5. 13 Aspeto visual dos diferentes sistemas de PVC

Apesar de não se notar muito bem devido a ser transparente, o sistema PVC 0 apresenta menos bolhas do que aparenta, sendo a maior parte do que está assinalado crateras ou pequenas bolhas, quando comparados com os tamanhos das outras bolhas dos seus homólogos.

Nota-se que de todos o PVC0,2 é o pior no aspeto visual, possuindo bastantes bolhas e de grande dimensão, algo que também acontece no PVC0,3 que apesar de não ter um grande número de bolhas, as que tem são bem visíveis e aliado a isso ambos os revestimentos possuem uma espécie de rugosidade, que pode ser observado com a devida aproximação.

Como tal através deste teste pode-se concluir que os sistemas PVC 0,2 e 0,3 estão excluídos.

Conclusão

A tabela 5.18 mostra um breve resumo dos testes realizados, com os seus valores descritos, aos diferentes sistemas

Tabela 5. 18 Resumo dos valores obtidos nos ensaios relativamente ao PVC

Sistemas	Tipo de fratura (Submerso)	Dureza pendular ao fim de 7 dias (s)	Viscosidade (KU)	Defeitos de superfície (Submerso)
PVC0,0	Adesiva	269,60	76,6	Bolhas
PVC0,1	Substrato	212,80	95,5	Bastantes bolhas
PVC0,2	Substrato	177,80	113,0	Bolhas e rugosidade no revestimento
PVC0,3	Substrato	102,20	97,0	Bolhas e rugosidade no revestimento

Tal como no ensaio da razão entre os equivalentes, não se tem uma certeza sobre qual dos sistemas de PVC escolher, apesar de tudo apontar para o PVC0, inclusive o valor da viscosidade, sendo que este é igual a 76,6 KU para os 95,5 KU do sistema PVC0,1. O facto de ter ocorrido um erro na realização do teste de adesão não permite concluir com 100% de certeza.

5.2.7 Variação do PVC com a razão entre os equivalentes

Sem ter obtido um resultado conclusivo nos últimos dois ensaios foi então realizado um cruzamento entre ambos, utilizando para tal os 4 sistemas, 2 em cada ensaio, sendo eles os sistemas de PVC0 e 0,1 e os sistemas R1 e R5, correspondendo a uma razão entre os equivalentes de 0,8 e 1,2, respetivamente.

Estes testes são realizados desta maneira, de forma a poder-se encontrar de uma só vez qual a melhor combinação para a formulação. Tal como anteriormente somente serão variados o valor do PVC e a razão dos equivalentes da reação, os restantes componentes são aqueles já decididos anteriormente. A tabela 5.19 mostra então estes novos sistemas de revestimento.

Tabela 5. 19 Caracterização das diferentes combinações entre PVC e razões de equivalentes

Sistema	Combinação
7504.1	PVC0 com uma razão de equivalente igual a 0,8
7504.2	PVC0 com uma razão de equivalente igual 1,2
7504.3	PVC0,1 com uma razão de equivalente igual 0,8
7504.4	PVC0,1 com uma razão de equivalente igual 1,2

Teste de adesão

Devido ao elevado consumo de tempo que a preparação para a realização destes testes necessita, nestes sistemas não foram realizados os testes de adesão. Esta decisão baseou-se no facto de que os tipos de fratura que iriam ocorrer seriam todas no substrato tal como ocorreram anteriormente quando realizadas individualmente. O erro ocorrido no sistema de PVC0 é então ignorado.

Os critérios para a escolha da melhor combinação serão os testes de dureza pendular e o mais importante e decisivo o aspeto visual do sistema num substrato submerso, pois somente esse facto é que necessita de melhorar visto já se ter, nesta fase, conhecimento que os valores de aderência serão sempre aceites.

Dureza pendular

A figura 5.14 apresenta os valores obtidos relativamente ao teste de dureza pendular nos diferentes sistemas durante um período de 14 dias, sendo que todos os valores encontram-se no anexo C.7, juntamente com valores de outros testes.

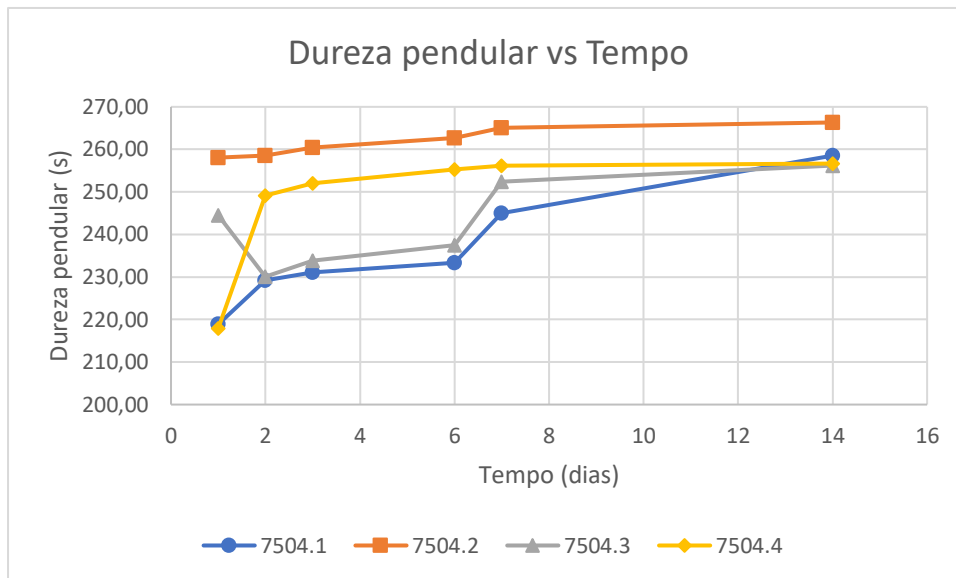


Figura 5. 14 Representação gráfica dos valores de dureza pendular vs tempo entre os diferentes sistemas do estudo da relação entre PVC e a razão de equivalentes

Através do ensaio da dureza pendular pode-se afirmar que o sistema 7504.2 é aquele que se encontra em melhor posição para ser o escolhido, desde as primeiras 24 horas que está quase no seu valor máximo de dureza. Contudo o sistema 7504.4 também apresenta bons resultados, mesmo que ligeiramente mais baixos que os do 7504.2.

Nos sistemas 7504.1 e o 7504.3 os resultados não são tão positivos visto que possuem uma ligeira diminuição no valor da sua dureza pendular passados alguns dias, sendo que depois até a recuperam. Isto poderá ser um erro nas medições, como poderá também ter a ver com a condição com que foram curando.

Aspeto visual

Nunca como agora este teste teve este peso para a escolha de um sistema, a figura 5.15 apresenta os diferentes sistemas aplicados num substrato submerso e o seu aspeto visual.

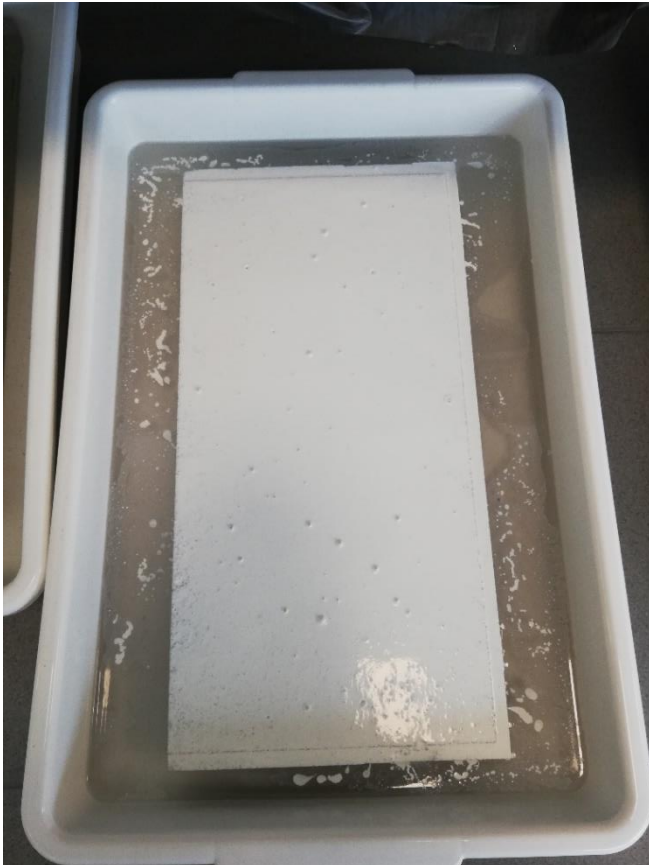


Figura 5. 15 Aspeto visual dos diferentes sistemas – 7504.1: Superior esquerdo; 7504.2; Superior direito; 7504.3: Inferior esquerdo; 7504.4; Inferior direito

Com esta imagem pode-se então diretamente excluir os sistemas 7504.3 e o 7504.4, excluindo assim os sistemas com o valor de PVC igual a 0,1. Apesar de serem transparentes, ambos os sistemas com o PVC0 apresentam uma fantástica aplicação.

Conclusão

A tabela 5.20 exibe um breve resumo dos valores obtidos para os sistemas de variação do PVC com a razão de equivalentes.

Tabela 5. 20 Resumo dos valores obtidos para as diferentes combinações entre PVC e razão de equivalentes

Sistemas	Dureza pendular ao fim de 7 dias (s)	Viscosidade (KU)	Defeitos de superfície (Submerso)
7504.1	245,00	118,0	-
7504.2	265,07	101,8	Uma cratera
7504.3	252,47	>143	Bolhas
7504.4	256,20	107,2	Bolhas

Com os dados da dureza pendular e os do aspeto visual a escolha da formulação irá passar pelo sistema 7504.2. Possui, tal como o 7504.1 um excelente aspeto visual depois de aplicado, contudo o 7504.2 apresenta melhores resultados no teste de dureza pendular e ainda têm um valor mais baixo de viscosidade, sendo ele igual a 101,8 KU, para os 118,0 KU do sistema 7504.1, os restantes valores para os outros sistemas encontra-se no anexo C.7.

5.2.8 Diminuição da viscosidade

Este ensaio determina o fim dos ensaios da fase 2. Com a formulação obtida agora irá tentar-se reduzir o valor da viscosidade, uma vez que este valor se encontra acima dos 100 KU, não que seja prejudicial, contudo se for possível melhorar este valor melhor ainda. Para tal fez-se variar a quantidade de diluente reativo na formulação, visto que as formulações anteriores não tinham este componente. Na tabela 5.21, mostram-se os sistemas utilizados neste ensaio assim como a respetiva quantidade de diluente reativo adicionado.

Tabela 5. 21 Diferentes valores de diluente reativo adicionado e o seu respetivo sistema

Sistema	Quantidade de diluente reativo adicionado
7504.5	5%
7504.6	10%

Este ensaio não necessita de teste de adesão pois a adição de diluente reativo não irá alterar o facto de que o tipo de fratura seja ao nível do substrato, algo que já está bem cimentado a este ponto. Como tal os critérios de aceitação vão ser os resultados da dureza pendular juntamente com o aspeto visual

Valor da viscosidade

Como o propósito da adição deste componente é a redução do valor da viscosidade faz sentido a apresentação dos valores obtidos para ambos os sistemas. Eles foram de 85,0 KU para o sistema 7504.5 e de 80,3 KU para o sistema 7504.6. Pode-se dizer que foi cumprido o objetivo de baixar a viscosidade da formulação.

Dureza pendular

A figura 5.16 apresenta os valores obtidos relativamente ao teste de dureza pendular em ambos os sistemas num período de 14 dias e realiza-se uma comparação com o valor do sistema para a formulação anteriormente escolhida. Todos os valores podem ser encontrados no anexo C.8, juntamente com valores de outros testes.

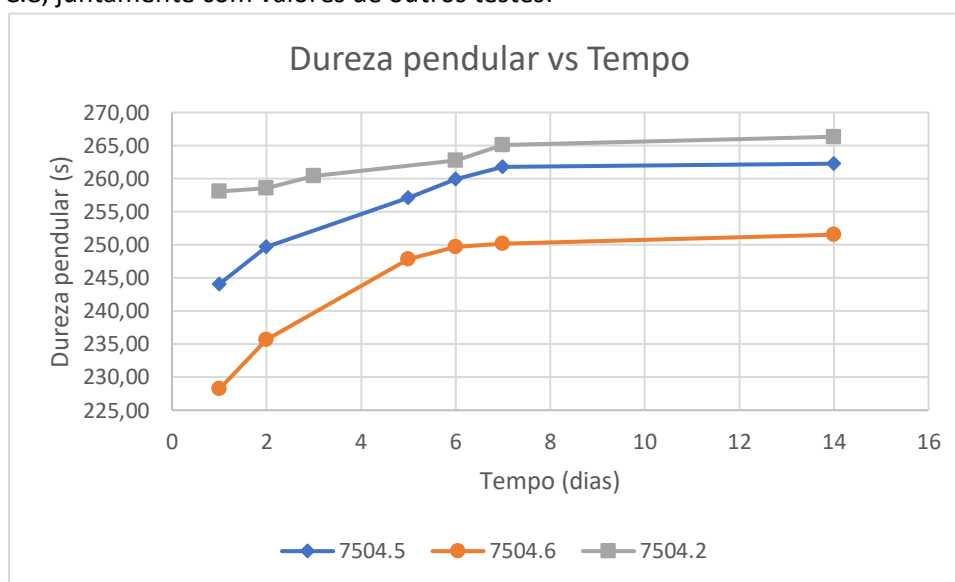


Figura 5. 16 Representação gráfica dos valores de dureza pendular vs tempo entre os sistemas de diminuição de viscosidade com o sistema da formulação escolhida

Pela interpretação clara do gráfico é possível verificar que o sistema 7504.2 possui um valor superior de dureza pendular em todos os momentos. Contudo a diferença não é muito acentuada quando comparado somente com o sistema 7504.5.

É possível ver que o valor da dureza pendular baixa à medida que se vai adicionando mais quantidade de diluente reativo, isto acontece devido a que a molécula que contém o grupo

epóxi no diluente reativo é uma cadeia muito curta, fazendo com que quanto mais diluente reativo se colocar na formulação mais flexível ela fica.

Aspetto visual

Como critério máximo para aprovação, a figura 5.17 apresenta as duas aplicações destes sistemas.

Para além da formação de bolhas ocorre ainda a formação de uma rugosidade na película, assemelhando-se à textura da pele quando esta se encontra muito tempo submersa.

Este tipo de aspeto visual irá excluir a presença de diluente reativo na formulação final.



Figura 5. 17 Aspetto visual dos sistemas de diminuição da viscosidade – 7504.5: Esquerdo; 7504.6: Direito;

Conclusão

A tabela 5.22 apresenta um breve resumo dos valores obtidos para os sistemas do ensaio do diluente reativo.

Tabela 5. 22 Resumo dos valores obtidos para os diferentes sistemas de diminuição da viscosidade

Sistemas	Dureza pendular ao fim de 7 dias (s)	Viscosidade (KU)	Defeitos de superfície (Submerso)
7504.5	261,80	85,0	Pequenas bolhas e crateras, Rugosidade no revestimento
7504.6	250,13	80,3	Pequenas bolhas e crateras, Rugosidade no revestimento

Apesar de servirem o seu propósito de baixar a viscosidade, isso traz a consequência de existir bolhas e rugosidade após a aplicação do sistema de revestimento. Como tal não irá ser utilizado diluente reativo na formulação final.

5.3 Fase 3 – Testes para caracterização

O fim da fase 2 indica a obtenção de uma formulação que possui resultados satisfatórios, no âmbito de servir como um sistema barreira de vapor para pavimentos em substratos com elevados valores de humidade. Esta formulação (sistema 7504.2) é então composta pela resina B2, pelo endurecedor E1, possui como promotor de aderência o utilizado na formulação B3, possui um PVC igual a 0 com uma razão entre os equivalentes igual a 1,2.

Isto pode dar então início à fase 3, e final, do projeto, a realização dos testes para certificação da formulação. O importante nesta fase é saber quais os valores dos testes que o sistema da formulação escolhida possui para os testes de caracterização. A tabela 5.23 apresenta os valores obtidos em alguns dos testes efetuados. Todos os valores encontram-se no anexo D.

Tabela 5. 23 Representação de alguns testes para caracterização de uma formulação com os seus respetivos valores.

Testes	Resultados
Densidade da mistura	1,116 g/mL
Viscosidade da mistura	101,8 KU
Dureza a lápis	HB
Pot-Life	Entre 10 a 15 minutos
Secagem T2	01:18:00 horas
Secagem T3	02:12:00 Horas
Secagem T4	02:42:00 Horas
Secagem T5	03:12:00 Horas
Dureza Shore D	84

Nivelamento	0,1mm
Escorrimento	<75 mm
Mandril cônico	Falha em todos
Embutido	33,67 mm
Abrasão Taber	0,082 g em 1000 rotações
Resistência ao Impacto	14 cm/1kg
Fratura num substrato seco – 3,5% Humidade	Substrato
Fratura num substrato submerso com 2 horas de secagem – 4,5% Humidade	Substrato
Fratura num substrato submerso somente limpo à superfície antes de aplicar – 6% de Humidade	30% adesiva e 70% Substrato

Fazendo uma pequena análise aos resultados de alguns testes:

- **Pot-Life**, este teste possui um valor muito baixo, indicando a rapidez da cura do produto. Isto demonstra a atenção que se deve ter ao aplicar este revestimento para este não endurecer no recipiente de mistura, este parâmetro não possui nenhum valor “Recomendado”, contudo valores muito baixos condicionam a aplicação dos produtos;

- **Secagem**, com um *Pot-life*, de 10-15 min, não seria de estranhar a existência de valores baixos de secagem, o que permite acabamentos mais rápidos.

- **Dureza Shore D**, este elevado valor (84) também não é surpresa quando se têm em conta os valores da dureza pendular, e a rapidez com que atinge o seu valor máximo,

- **Nivelamento**, o revestimento nivela a uma espessura muito baixa, por isso admite-se como um bom resultado.

- **Escorrimento**, o revestimento escorre para 75 µm, ou valores acima, o que não é importante pois este produto tem como objetivo ser aplicado em pavimentos e não em superfícies verticais.

- **Mandril cônico / Embutido/ Resistência ao impacto**, todos os baixos resultados obtidos nestes testes, ou no caso do Mandril a falha por parte do revestimento, mostram a fraca flexibilidade deste revestimento. Isto acontece como consequência do seu valor elevado de dureza.

- A perda de massa no teste de **abrasão** encontra-se em valores “normais”.

- Relativamente aos testes de **adesão** a diferentes humidades, vê-se bons resultados até valores de 4,5 % de humidade. Contudo quando se chega ao valor de 6%, um valor elevadíssimo, o tipo de fratura já não é totalmente no substrato mostrando uma difícil aderência por parte do sistema.

Foram ainda realizados outros testes a este sistema que não estão descritos na tabela 5.23, sendo eles os seguintes:

- Dureza pendular a diferentes temperaturas

Neste teste fez-se uma aplicação do revestimento para se medir, posteriormente, a sua dureza pendular, só que se guardaram as aplicações a diferentes temperaturas, sendo elas -10 °C, 2-5 °C, 10 °C e 30 °C. Estas temperaturas foram atingidas através de um congelador, um frigorífico, uma câmara climática e uma estufa, respetivamente. A figura 5.18 apresenta o gráfico onde estão representados os diferentes valores obtidos para este teste. Todos os valores encontram-se no anexo D.

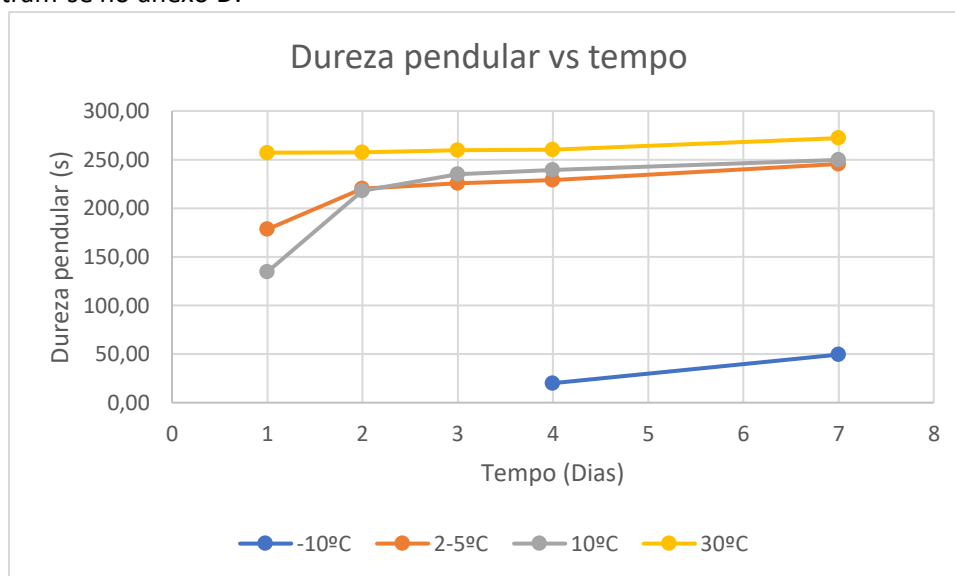


Figura 5. 18 Representação gráfica dos valores de dureza pendular vs tempo para diferentes temperaturas.

É possível fazer uma correlação do valor da dureza pendular com a temperatura, sendo que quanto maior ela for, maior será o valor da dureza pendular. Isto acontece porque o calor fomenta a cura dos revestimentos e a sua rigidez. É possível observar que após 24 horas a dureza a 10°C é inferior à de 2-5°C, contudo isso já não acontece nos dias seguintes, o que leva a pensar que o frigorífico poderia ter estado a outra temperatura.

De notar ainda que só foi possível registar valores da dureza pendular a -10°C a partir do dia 4, e o seu valor é cerca de 1 décimo do que seria à temperatura ambiente, o que indica

que este tipo de revestimento perde velocidade de cura à medida que se baixa a temperatura, contudo é possível ser aplicado e consegue curar nessas condições adversas.

6. Conclusões e trabalhos futuros

6.1 Conclusões

Com este trabalho foi possível verificar que os sistemas atuais (testados no subcapítulo 5.1 – sistemas A, B, C e D) já conseguem ter uma boa aderência em húmido. Os sistemas B e C tiveram fraturas no substrato tanto em seco como em húmido. Mas no que diz respeito a defeitos de superfície ainda não conseguem ter a performance desejada. A existência de defeitos de superfície significa que o revestimento, obtido através da formulação alcançada ao longo deste projeto, pode ter uma falha indesejada ou de aderência entre camadas ou de bolha osmótica (nas camadas aplicadas em cima deste revestimento).

Os testes das diferentes matérias-primas para tentar perceber de que forma o sistema funciona permitiram tirar as seguintes conclusões:

- Resinas epoxídicas, foi escolhida uma resina composta por bisfenol A;
- Aminas, foi utilizado um endurecedor composto por uma base de *Mannich*;
- Promotores de aderência, o escolhido foi um promotor de aderência que se baseava num silano com funcionalidade epoxídica;
- Adsorvedores de humidade, não foi utilizado nenhum absorvedor de humidade pois a sua utilização em nada contribui para um melhoramento da formulação. O mesmo aconteceu com o diluente reativo.
- Relativamente aos parâmetros de formulação PVC e estequiometria da reação foi possível verificar que os melhores foram nas seguintes condições de PVC 0, ou seja, sem a adição de qualquer tipo de cargas e pigmentos, a utilização de um excesso de agente de cura numa razão de equivalentes igual a 1,2.

Com os testes anteriores foi possível desenvolver um produto que possui as seguintes características, designadamente:

- Densidade da mistura de 1,116 g/mL;
- Viscosidade da mistura de 101,8 KU;
- Dureza a lápis HB;
- *Pot-Life* entre 10 a 15 minutos;
- Secagem T2 - 01:18:00 horas;

- Secagem T3 - 02:12:00 horas;
- Secagem T4 - 02:42:00 horas;
- Secagem T5 - 03:12:00 horas;
- Dureza *Shore D* igual a 84;
- Nivelamento de 0,1mm;
- Falha em todos os ensaios de mandril cónico;
- Ensaio de embutido de 33,67mm;
- Abrasão *taber* de 0,082 em 1000 rotações;
- Resistência ao impacto de 14cm/1kg;
- Fratura no substrato numa peça a seco com um valor de humidade igual a 3,5%;
- Fratura no substrato numa peça submersa com um valor de humidade igual a 4,5%;
- Fratura de 30% adesiva e 70% no substrato numa peça submersa com um valor de humidade igual a 6%.

O objetivo deste projeto foi então alcançado, obteve-se uma formulação com um elevado valor de adesão e que possuía um bom aspeto visual. Contudo todo este projeto é apenas o início com o propósito de, no futuro, ser comercializada.

6.2 Propostas de trabalhos futuros

Dado que os testes de bolha osmótica são demasiado demorados não foi possível tirar conclusões relativamente à performance do produto. A comparação entre as tecnologias de barreira de vapor e permeabilidade ao vapor seria muito interessante para perceber qual é que pode funcionar melhor e sem defeitos para o cliente.

Relativamente aos testes necessários para validar o produto seria interessante realizar testes de permeabilidade ao vapor e encontrar uma forma de acelerar o aparecimento de bolhas osmóticas, para conseguir tirar conclusões no menor tempo possível.

Seria interessante repetir o teste de adesão no sistema PVC0,0, de forma a comprovar que o tipo de fratura é no substrato. Apesar de ter sido obtido um tipo de fratura adesiva esse erro foi ignorado devido a uma falta de tempo para repetir todo este teste e admitiu-se que o erro estava na realização do ensaio.

Seria importante a realização de diversos testes de forma a determinar se de facto quanto maior o valor da dureza, seja pendular ou *Shore D*, maior será a resistência à formação de bolhas osmóticas. Uma vez que se pode tirar uma conclusão concreta desta correlação é necessário ver se existe, ao longo dos 56 dias como indicado na norma EN 1766, a formação de bolhas osmóticas. Nestes novos testes deve-se formular um revestimento com diferentes durezas, para obter tal efeito a utilização de diferentes quantidades de diluente reativo é aconselhável.

Bibliografia

- 1- <https://barbot.pt/empresa/historia/> (acedido a dia 17/01/2024)
- 2- Mannari, Vijay, and Chitankumar J. Patel. *Understanding Coatings Raw Materials*. Vincentz Network, 2015.
- 3- ISO, EN. "4618, 2006." *Paints and Varnishes—Terms and Definitions* (2006).
- 4- Müller, Bodo, and Ulrich Poth. "Coatings formulation." *Coatings Formulation*. Vincentz Network, 2017.
- 5- Gysau, Detlef. "Fillers for paints." *Fillers for Paints*. Vincentz Network, 2011
- 6- Wicks Jr, Zeno W., et al. "Organic Coatings Science and Technology Third Edition, 2007 by Published by John Wiley & Sons." *Inc., Hoboken, New Jersey* (2007).
- 7- Fache, M., Viola, A., Auvergne, R., Boutevin, B., & Caillol, S. (2015). Biobased epoxy thermosets from vanillin-derived oligomers. *European Polymer Journal*, 68, 526-535
- 8- Dornbusch, Michael, Ulrich Christ, and Rob Rasing. "Epoxy resins." *Epoxy Resins*. Vincentz Network, 2016.
- 9- Zheng, Shiyang., Fazel, Shafiq., Rasing, Robert. Low Emission Epoxy Technology For Moisture Vapor Barrier Flooring Application. *Coatings World* July/August, 82-91, 2021.
10. Air Products and Chemicals, Inc. Anquamine® 701 waterborne curing agente. 2005.
11. Pfaff, FREDERICK A., and FREDERICK S. Gelfant. "Osmotic blistering of epoxy coatings on concrete." *Journal of Protective Coatings and Linings* 14 (1997): 52-65.
12. Zheng, Shiyang., Fazel, Shafiq. Create a Better Moisture Shield and Prevent Floor Failures. Evonik, 2019
13. Borg, Frank G. "What is osmosis? Explanation and understanding of a physical phenomenon." arXiv preprint physics/0305011 (2003).
14. 6Topçu, İlker Bekir, and Veysel Baran Elgün. "Influence of concrete properties on bleeding and evaporation." *Cement and concrete research* 34.2 (2004): 275-281.
15. 7 – Civil Engineering Forum – How to reduce bleeding in concrete, 16 fevereiro de 2017. Acedido a (30/03/2024).
16. 8 - Ignoul, S., F. Van Rickstal, and D. Van Gemert. "Blistering of Epoxy Industrial Floors on concrete substrate: phenomena and case study." *International Conference on Polymers in Concrete*. 2004.
17. EN. 13578." Products and systems for the protection and repair of concrete structure - Test Method - Compatibility on wet concrete" (2003).
18. Goldschmidt, Artur, and Hans-Joachim Streitberger. *BASF handbook on basics of coating technology*. 2007.
19. EN ISO. 1524:2024." Paints and varnishes — Pendulum damping test" (2024).
20. Winkelaar, Adrie. "Coatings Basics." *Coatings Basics*. Vincentz Network, 2014.
21. NP. 234:1995 "Medição da viscosidade com o Viscosímetro de Stormer" (1995)
22. NP EN ISO 2811-1:2016 "Tintas e vernizes Determinação da massa volúmica Parte 1: Método do picnómetro "(2016)
23. EN ISO. 9117-4:2012." Paints and varnishes – Drying tests Part 4: Test using a mechanical recorder" (2012).
24. Sander, Jörg. "Anticorrosive Coatings." *Anticorrosive Coatings*. Vincentz Network, 2010.
25. EN ISO. 4624:2002." Paints and varnishes – Pull-off test for adhesion" (2002).
26. EN ISO 868 "Plastics and ebonite - Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)" (2003)
27. EN ISO 4618 "Paints and varnishes — Terms and definitions" (2014)
28. Barbot - Manual de Laboratório. Instruções de Ensaio N° E 12– Determinação da tendência para nivelamento/escorridos, 2002.
29. EN ISO 15184 "Paint and varnishes – Determination of film hardness by pencil test" (2020)
30. EN ISO 6860" Paints and varnishes — Bend test (conical mandrel)" (2006)
31. EN ISO 1520" Paints and varnishes – Cupping test" (1999)
32. EN ISO 7784 - 2 "Paints and varnishes — Determination of resistance to abrasion - Part 2: Method with abrasive rubber wheels and rotating test specimen" (2016)

33. NP EN ISO 6272-1 “Tintas e vernizes – Ensaio de deformação rápida (resistência ao choque) Parte1: Ensaio de queda de uma massa com indentador de grande área” (2014)

Anexo A – Anexos relativos à fase 1 do projeto

Anexo A.1 – Exemplos de tipos de fraturas

A figura A1 seguinte apresenta exemplos dos diferentes tipos de fraturas possíveis, sendo eles: fratura no substrato, fratura adesiva e ainda falha na cola.



Figura A. 1 Exemplos dos diferentes tipos de fraturas – Superior esquerdo: Adesiva; Superior direito; Falha na cola com um pouco de falha no substrato; Inferior: Falha no substrato.

Anexo A.2 – Testes realizados

Na tabela A1 e A2 encontram-se os resultados dos testes realizados aos sistemas comercializados atualmente pela Barbot. Estes testes são a densidade, a viscosidade o tempo de secagem, e os valores da dureza pendular.

Tabela A. 1 Valores obtidos para os sistemas comercializados atualmente

Sistema	Secagem (horas)				Viscosidade (KU)	Densidade (g/mL)
	T2	T3	T4	T5		
A	01:00:00	07:45:00	12:33:00	13:18:00	100,1	1,394
B	03:18:00	06:15:00	07:48:00	25:36:00	67,9	1,098
C	00:42:00	01:48:00	02:30:00	16:06:00	58,9	0,992
D	01:18:00	04:30:00	06:54:00	12:54:00	>143	1,24

Tabela A. 2 Valores obtidos nos testes de dureza pendular para os sistemas comercializados atualmente

Sistemas Dias	A (s)	B (s)	C (s)	D (s)
1	15,87	21,00	14,93	146,53
2	35,93	78,40	29,40	178,73
3	56,93	122,27	40,13	196,47
4	71,87	146,53	56,47	-
6	-	-	-	208,13
7	96,60	173,60	84,47	205,33
14	114,80	175,00	129,27	191,80

Os dias em branco e a inexistência de um dia 5 indicam que não foram realizadas medições, devido a ter sido fim de semana. Ao longo do trabalho neste teste é algo comum existir 2 dias seguidos sem valores devido a este facto.

Anexo B – Valor da quantidade de revestimento aplicado em todos os ensaios

A base deste trabalho passa por aplicar um revestimento num substrato de betão, estando este submerso e seco. Contudo o valor da quantidade do revestimento aplicado não deve ser à toa, mas sim um valor específico. Este valor em nada diz sobre a funcionalidades dos sistemas, e depende dos valores da densidade do revestimento, da área do substrato e da quantidade por m² que se definiu aplicar.

A forma de cálculo deste valor é obtido através da equação B.1.

$$\text{Valor a aplicar (g)} = \text{Densidade} \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) * \text{Área da placa (m}^2) * \text{quantidade por área} \left(\frac{\text{mL}}{\text{m}^2} \right)$$

Equação B.1

Os valores da densidade são obtidos diretamente, o valor da área da placa está uniformizado sendo ele igual a 0,0788m² e a quantidade de tinta por área a aplicar escolhida foi de 0.5 L/m², sendo assim equivalente a 500 mL/m². A tabela B.1 apresenta todos os valores relativos à quantidade de revestimento a aplicar ao longo de todo o projeto.

Tabela B. 1 Valores da quantidade, em gramas, de formulação a aplicar em todos os ensaios

Sistema	Valor a aplicar (g)
A	54,92
B	39,08
C	43,26
D	48,86
7470.B1	51,81
7470.B2	52,40
7470.E1	53,35
7470.E2	44,68
7470.E3	52,40
7470.E4	51,38
7470.E5	49,01
7470.E6	52,17
7470.B3	52,01
7470.B4	52,48
7470.B5	52,80
7470.B6	55,63
7470.B7	51,61

7470.B8	54,92
7470.R1	54,77
7470.R2	54,45
7470.R3	53,74
7470.R4	53,58
7470.R5	53,58
7470.E7	53,11
7470.PVC0	43,42
7470.PVC0,1	49,17
7470.PVC0,2	56,18
7470.PVC0,3	58,55
7504.1	45,07
7504.2	43,97
7504.3	48,86
7504.4	48,30
7504.5	43,42
7504.6	43,50
7504.7	43,50
7504.8	43,42

Anexo C – Anexos relativos à fase 2 do projeto

Anexo C.1 – Resinas

A tabela C.1 apresenta os valores obtidos nos testes de dureza pendular.

Tabela C. 1 Valores dos resultados de dureza pendular durante 14 dias

Sistemas Dias	B1 (s)	B2(s)
1	14,00	24,73
2	42,47	81,20
3	69,70	119,45
6	112,93	147,00
7	115,73	148,40
14	127,87	155,87

No dia 4 e 5 não foram medidos os valores por ser fim de semana.

Na tabela C.2 encontram-se os resultados dos outros testes, sendo eles a densidade e a viscosidade o tempo de secagem.

Tabela C. 2 Valores obtidos para os diferentes testes realizados no ensaio das resinas

Sistema	Secagem (horas)				Viscosidade (KU)	Densidade (g/mL)
	T2	T3	T4	T5		
B1	02:12:00	04:06:00	08:48:00	09:48:00	115	1.315
B2	02:36:00	04:42:00	08:30:00	10:00:00	121.1	1,330

Anexo C.2 – Aminas

Nas tabelas C.3 e C.4 encontram-se os resultados dos testes realizados com as diferentes aminas.

Tabela C. 3 Valores para vários testes para os sistemas das aminas

Sistema	Secagem (horas)				Viscosidade (KU)	Densidade (g/mL)
	T2	T3	T4	T5		
E1	00:00:00	07:54:00	11:24:00	12:06:00	82,8	1,354
E2	03:54:00	07:30:00	07:48:00	26:54:00	>143	1,134
E3	03:48:00	08:00:00	14:12:00	17:30:00	74,4	1,330
E4	03:12:00	06:06:00	09:18:00	17:00:00	77,0	1,304
E5	00:00:00	06:54:00	10:18:00	13:36:00	>143	1,244
E6	04:00:00	10:30:00	13:00:00	23:30:00	88,8	1,324
E7	03:54:00	13:30:00	14:48:00	21:42:00	89,4	1,348

Tabela C. 4 Valores obtidos no teste de dureza pendular para o ensaio das aminas

Sistemas Dias	E1 (s)	E2 (s)	E3 (s)	E4 (s)	E5 (s)	E6 (s)	E7 (s)
1	38,23	9,80	13,53	11,20	9,80	21,00	14,47
2	49,47	12,13	40,60	38,87	14,47	36,40	32,67
3	54,13	19,60	70,00	63,00	22,87	53,73	44,33
4	61,60	-	-	80,27	29,40	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-
6	-	28,47	107,80	-	-	72,30	56,93
7	70,00	33,33	112,00	95,20	35,07	75,13	61,13
14	81,2	34,53	134,87	116,2	39,2	102,2	84

Anexo C.3 – Promotores de Aderência

É visível nas tabelas C.5 e C.6, os valores obtidos dos testes realizados nos sistemas com diferentes promotores de aderência.

Tabela C. 5 Valores obtidos em diferentes testes para os sistemas de promotores de aderência

Sistema	Secagem (horas)				Viscosidade (KU)	Densidade (g/mL)
	T2	T3	T4	T5		
B3	03:42:00	08:06:00	09:24:00	14:42:00	66,1	1,320
B4	04:00:00	08:06:00	09:24:00	17:54:00	79,0	1,332
B5	03:24:00	07:54:00	09:06:00	19:00:00	92,8	1,340

Tabela C. 6 Valores obtidos no teste de dureza pendular para os sistemas de promotores de aderência

Dias \ Sistemas	B3 (s)	B4 (s)	B5 (s)
1	19,60	12,60	12,60
2	42,00	25,20	25,20
3	72,80	46,20	47,13
7	122,27	90,53	92,87
14	143,73	106,87	111,07

Anexo C.4 – Adsorvedores de Humidade

As tabelas C.7 e C.8 apresentam os valores obtidos na realização de diversos testes aos sistemas de revestimento com diferentes adsorvedores de humidade.

Tabela C. 7 Valores obtidos em diferentes testes para os sistemas de adsorvedores de humidade

Sistema	Secagem (horas)				Viscosidade (KU)	Densidade (g/mL)
	T2	T3	T4	T5		
B6	02:00:00	05:42:00	08:18:00	10:30:00	>143	1,412
B7	04:00:00	12:18:00	13:24:00	27:42:00	56,7	1,31
B8	03:18:00	07:48:00	11:48:00	15:42:00	84,1	1,394

Tabela C. 8 Valores obtidos no teste de dureza pendular para os sistemas de absorvedores de humidade

Dias \ Sistemas	B6 (s)	B7 (s)	B8 (s)
1	21,93	9,80	11,20
2	55,53	37,33	38,27
6	119,00	126,47	115,27
7	126,47	117,53	124,13
14	137,67	137,33	133,00

Ao contrário de outros testes realizados de dureza pendular, este aqui apresenta a falta de 3 resultados devido à existência de um fim de semana prolongado.

Com estes valores é possível então obter o seguinte gráfico, representado na figura C.1.

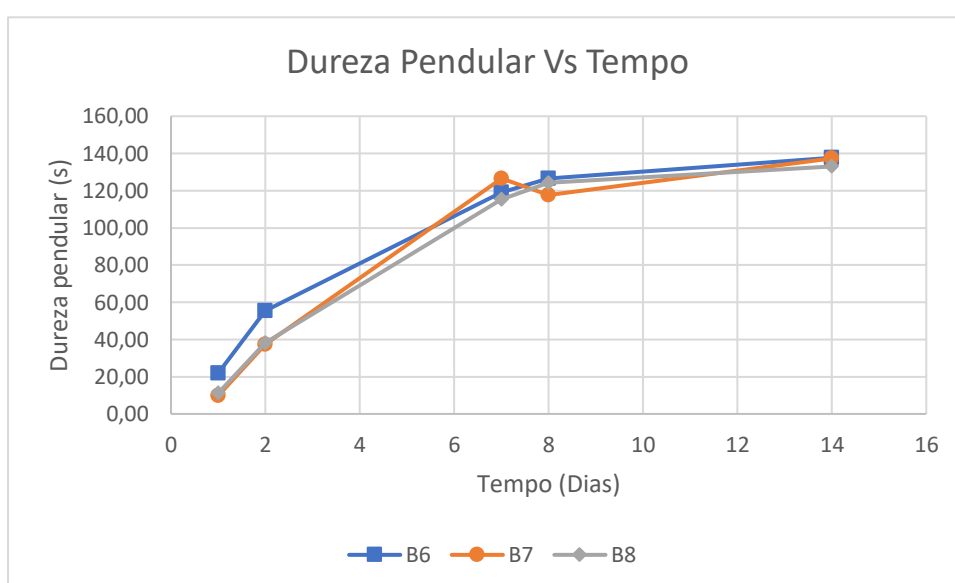


Figura C. 1 Valores obtidos no teste de dureza pendular para os sistemas de absorvedores de humidade

Anexo C.5 – Razão entre os equivalentes

As seguintes tabelas C.9 e C.10 apresentam os valores obtidos na realização de diversos testas aos sistemas de revestimento com diferentes valores obtidos nos ensaios para diferentes razões de equivalentes.

Tabela C. 9 Valores obtidos nos diferentes testes para os sistemas com diferentes razões de equivalentes.

Sistema	Secagem (horas)				Viscosidade (KU)	Densidade (g/mL)
	T2	T3	T4	T5		
R1	00:48:00	02:48:00	03:36:00	04:30:00	110,5	1,390
R2	01:12:00	03:24:00	04:12:00	05:42:00	104,0	1,382
R3	01:06:00	03:00:00	04:06:00	04:54:00	100,7	1,364
R4	01:48:00	03:18:00	03:48:00	05:00:00	98,6	1,36
R5	01:06:00	02:42:00	03:42:00	05:30:00	110,4	1,36

Tabela C. 10 Valores obtidos no teste de dureza pendular para os sistemas de diferentes razões de equivalentes

Sistemas \ Dias	R1 (s)	R2 (s)	R3 (s)	R4 (s)	R5 (s)
1	94,73	126,93	154,47	168,13	175,00
2	112,47	138,13	176,87	183,40	189,57
3	114,80	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-
6	-	158,20	187,13	196,00	194,13
7	131,60	161,93	188,07	197,40	196,00
14	168,00	179,20	196,93	198,80	200,20

Tal como nos testes de dureza pendular dos absorvedores de humidade, aqui também se apanhou um fim de semana prolongado levando a que haja falta de um valor adicional.

A figura C.2 irá apresentar o aspeto visual dos sistemas que foram descartados, sendo eles o R2, o R3 e o R4.



Figura C. 2 Aspetos visuais dos sistemas R2: Superior esquerdo; R3: Superior Direito e R4: Inferior, nos substratos submersos

Anexo C.6 – PVC

As seguintes tabelas C.11 e C.12 apresentam os valores obtidos na realização de diversos testas aos sistemas de PVC.

Tabela C. 11 Valores obtidos nos diferentes testes para os sistemas de PVC

Sistema	Secagem (horas)				Viscosidade (KU)	Densidade (g/mL)
	T2	T3	T4	T5		
PVC0	00:48:00	03:12:00	03:12:00	03:54:00	110,5	1,390
PVC0,1	00:48:00	03:06:00	03:42:00	04:30:00	104,0	1,382
PVC0,2	01:36:00	03:00:00	04:18:00	05:30:00	100,7	1,364
PVC0,3	02:30:00	05:00:00	Entre 7:00:00 e 8:06:00	09:12:00	98,6	1,36

Tabela C. 12 Valores obtidos no teste de dureza pendular para os sistemas de PVC

Dias \ Sistemas	PVC0 (s)	PVC0,1 (s)	PVC0,2 (s)	PVC0,3 (s)
1	254,80	184,33	138,13	56,00
2	259,47	200,20	155,87	74,20
3	262,30	-	162,87	84,93
4	-	-	165,20	91,93
5	-	210,47	-	-
6	264,00	212,07	-	-
7	269,60	212,80	177,80	102,20
14	272,07	218,87	180,2	114,33

Relativamente ao valor do tempo 4 do sistema de PVC0,3, o *Hard-dry time*, é difícil de se distinguir, como é possível observar na figura C.3.

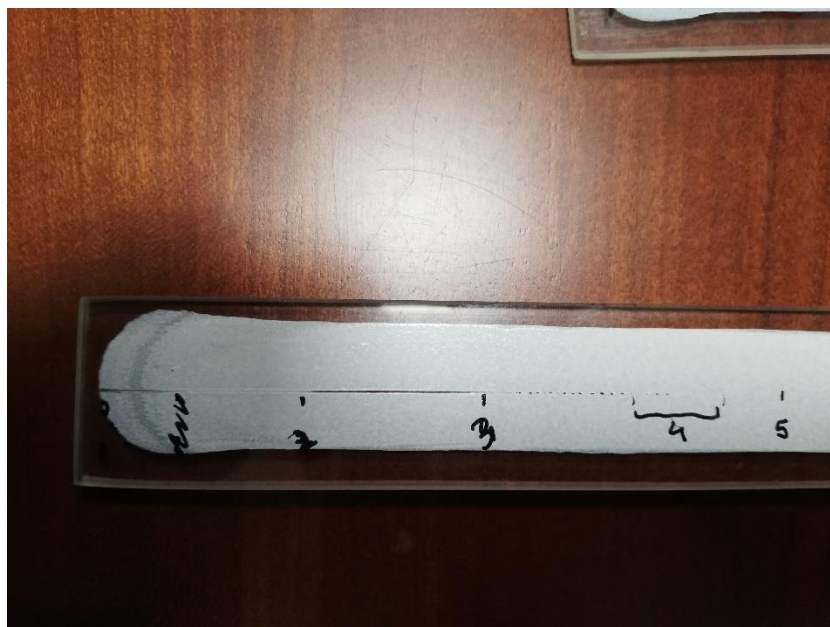


Figura C. 3 Régua de secagem do sistema PVC0,3.

Anexo C.7 – Variação do PVC com a com a razão entre os equivalentes

As tabelas C.13 e C.14 apresentam os valores obtidos na realização dos diversos testas aos diferentes sistemas.

Tabela C. 13 Valores obtidos nos diferentes testes para os diferentes sistemas

Sistema	Secagem (horas)				Viscosidade (KU)	Densidade (g/mL)
	T2	T3	T4	T5		
7504.1	01:12:00	03:06:00	03:36:00	04:00:00	118,0	1,144
7504.2	01:18:00	02:12:00	02:42:00	03:12:00	101,8	1,116
7504.3	01:06:00	02:36:00	03:00:00	03:12:00	>143	1,240
7504.4	00:42:00	01:36:00	01:48:00	02:42:00	107,2	1,23

Tabela C. 14 Valores obtidos no teste de dureza pendular para os diferentes sistemas

Sistemas Dias	7504.1 (s)	7504.2 (s)	7504.3 (s)	7504.4 (s)
1	218,87	258,07	244,53	217,93
2	229,22	258,53	230,07	249,20
3	231,07	260,40	233,80	252,00
6	233,33	262,73	237,53	255,27
7	245,00	265,07	252,47	256,20
14	258,53	266,33	256,20	256,67

Anexo C.8 – Diminuição da viscosidade

As tabelas C.15 e C.16 apresentam os valores obtidos na realização dos diversos testas para os sistemas de diminuição de viscosidade.

Tabela C. 15 Valores obtidos nos diferentes testes para os sistemas de diminuição de viscosidade

Sistema	Secagem (horas)				Viscosidade (KU)	Densidade (g/mL)
	T2	T3	T4	T5		
7504.5	01:06:00	02:48:00	02:54:00	03:12:00	85,0	1,102
7504.6	01:24:00	02:48:00	03:06:00	03:36:00	80,3	1,104

Tabela C. 16 Valores obtidos no teste de dureza pendular para os sistemas de diminuição de viscosidade

Sistemas Dias	7504.5 (s)	7504.6 (s)
1	244,07	228,20
2	249,67	235,67
3	-	-
4	-	-
5	257,13	247,80
6	259,93	249,67
7	261,80	250,13
14	262,27	251,53

Anexo D – Anexos relativos à fase 3 do projeto

As tabelas D.1, D.2, D.3 e D.4 seguintes apresentam os valores obtidos na realização dos testes relativos à terceira fase do projeto.

Tabela D. 1 Valores para a densidade e viscosidade relativos a cada componente do sistema.

Sistema	Densidade (g/mL)	Viscosidade (KU)
Formulação	1,156	123,3
Agente de cura	1,024	68,6

Tabela D. 2 Valores para a dureza pendular a diferentes temperaturas e para a dureza Shore D

Dias \ Testes	-10°C (s)	2-5°C (s)	10°C (s)	30°C (s)	Dureza Shore D
1	Não possível	178,27	134,40	257,13	84
2	Não possível	220,27	217,93	257,60	85
3	Não possível	225,87	234,73	259,47	84
4	20,07	229,13	239,40	260,40	83
7	49,47	245,47	249,67	272,07	84

Tabela D. 3 Valores do teste de Embutido

Ensaio	1	2	3
Valor (mm)	31	38	32

Tabela D. 4 Valores do teste de abrasão taber

	1	2	3
Perda de massa após 500 rotações (g)	0,056	0,059	0,051
Perda de massa após 1000 rotações (g)	0,082	0,085	0,078