



Revestimentos reativos de cura ultrarrápida para aplicação em pavimentos de betão

JOANA FILIPA NOGUEIRA PINTO

julho de 2021

Revestimentos reativos de cura ultrarrápida para
aplicação em pavimentos de betão

TESE DE MESTRADO

de

JOANA FILIPA NOGUEIRA PINTO

Realizada na:



Orientador ISEP – Eng.^a Elisa Ramalho

Orientador BARBOT – Eng.º Pedro Vicente

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JULHO, 2021

Agradecimentos

Primeiramente, agradecer à Barbot que me deu a oportunidade de crescer profissionalmente, e em especial ao Engenheiro Pedro Vicente por todo o incentivo, ensinamento e apoio na concretização deste projeto.

Agradecer também à minha orientadora, Engenheira Elisa Ramalho, pela disponibilidade e apoio dado para o desenvolvimento da tese.

À Inês por toda a amizade, companheirismo e entreaajuda ao longo deste tempo.

Um agradecimento especial, ao Pedro pelo apoio incondicional, pelo carinho e pelos conselhos que me ajudaram a terminar este ciclo.

Agradecer aos meus pais pela educação e pelo esforço para formarem a pessoa que sou hoje. À minha mãe, um obrigada por ser a melhor ouvinte e conselheira nas horas certas. Um agradecimento ao meu irmão por toda a paciência, carinho e alegria.

Resumo

Com este projeto, pretende-se a formulação de um revestimento com um tempo de cura total de aproximadamente 24 horas, ao contrário dos sistemas tradicionais epoxídicos e de poliuretano que têm um tempo de cura de 7 dias.

Foram estudados 5 tipos de resinas aspárticas, 2 tipos de resinas de policarbamida e 2 tipos de endurecedor de isocianato (com solventes e sem solventes). Foram ainda avaliados 3 tipos de endurecedores de amina utilizados em sistemas epoxídicos de cura rápida. Por último avaliou-se o comportamento dos sistemas epoxídicos e poliuretano tradicionais na presença de catalisador. O estudo inicial destes sistemas consistiu em avaliar o seu tempo de vida, tempo de secagem, dureza pendular de König, *back to service time* (cura em 24 horas) e aderência direta no betão. Posteriormente foi formulada e produzida uma base branca para cada sistema onde a avaliação foi realizada com os mesmos métodos e realizaram-se ainda testes de envelhecimento. Na generalidade, conclui-se que o sistema com melhores resultados é o poliaspártico.

Posteriormente foram realizadas melhorias na formulação do sistema poliaspártico como a remoção de cargas que estavam a prejudicar a dureza, a adição de um adsorvedor de humidade para aumentar ligeiramente o tempo de vida e a inclusão de um aditivo para dispersar e impedir a floculação do dióxido de titânio e dos pigmentos. O produto foi aprovado com uma proporção resina/endurecedor de 2,7:2,3 em volume e posteriormente adequado a um sistema tintométrico já existente na Barbot.

Por fim, realizou-se a caracterização do sistema. Verificou-se que o produto final possui um tempo de vida de 20 minutos e seca totalmente em 30 minutos. Tem uma opacidade superior a 90 e consegue atingir um brilho de 85,7 para a geometria de 20°. É um produto com boa resistência a intempéries visto que o seu Db* é inferior a 1 após 1200 horas de exposição a luz UV. Atinge uma dureza de 108,73 segundos em 24 horas, ou seja, 85% da sua dureza final de 145,6 segundos, pelo que a cura não está totalmente completa num dia. Perde apenas 114 mg nos ensaios de resistência à abrasão, possui uma dureza lápis de 3B e tem flexibilidade total no mandril cónico. Resiste à fissuração até um impacto de 7,36 N. Quando em contacto 24 horas com produtos líquidos, demonstra danos principalmente com solventes.

Palavras-chave: Sistema poliaspártico, Resina, Cura, Revestimentos, Pavimentos

Abstract

With this project, it is intended to formulate a coating with a total cure time of approximately 24 hours, unlike traditional epoxy and polyurethane systems that have a cure time of 7 days.

Five types of aspartic resins, two types of polycarbamide resins and two types of isocyanate hardener were studied. Three types of amine hardeners used in fast curing epoxy systems were evaluated too. Finally, it was also evaluated the behavior of traditional epoxy and polyurethane systems in the presence of catalyst. The initial study of these systems consisted in evaluating their pot-life, drying time, pendulum hardness and direct adhesion on concrete. Subsequently, a white base was formulated and produced for each system where the evaluation was made with the same methods and aging testes were also performed. In general, it is concluded that the system with the best results is the polyaspartic.

Following this, improvements were made to the formulation of the polyaspartic system such as the removal of fillers that were reducing hardness, the addition of a moisture adsorber to slightly increase pot-life and the inclusion of an additive to disperse titanium dioxide. The product was approved with a resin/hardener ratio of 2,7:2,3 in volume and later adapted to an existing tinting system at Barbot.

Finally, the characterization of the systems was carried out. The final product has a pot-life of 20 minutes and dries completely in 30 minutes. It has an opacity of over 90 and can achieve a gloss of 85,7 for the 20° geometry. It is a product with good weather resistance as its Db* is less than 1 after 1200 hours of exposure to UV light. It reaches hardness of 108,73 seconds in 24 hours, 85% of its final hardness of 145,6 seconds, so the cure is not complete in one day. It loses only 114 mg in abrasion tests, has a pencil hardness of 3B, and has full flexibility in the conic mandrel. It resists cracking up to an impact of 7,36 N. When in 24-hour contact with liquid product, it shows damage mostly with solvents.

Keywords: Polyaspartic system, Resin, Curing, Coatings, Flooring

Índice

1.	Introdução	1
1.1	Enquadramento e objetivos	1
1.2	Apresentação da empresa	1
2.	Estado de arte	3
2.1	Pigmentos	3
2.2	Cargas	3
2.3	Resinas	3
2.4	Solventes e diluentes	7
2.5	Aditivos	8
3.	Materiais e métodos	11
3.1	Determinação da viscosidade	11
3.2	Determinação das etapas de secagem	12
3.3	Determinação da dureza pendular de König	13
3.4	Determinação da aderência direta no betão	14
3.5	Medição do brilho	16
3.6	Compreensão do espaço da cor CIELAB	17
3.7	Medição da opacidade	18
3.8	Determinação da massa volúmica	19
3.9	Testes de envelhecimento	19
3.10	Nivelamento	20
3.11	Ensaio de embutimento	20
3.12	Ensaio de flexibilidade	21
3.13	Ensaio de deformação rápida (resistência ao choque)	22
3.14	Determinação da resistência à abrasão	23
3.15	Determinação da dureza pelo método lápis	25
3.16	Determinação da resistência aos líquidos (método do meio absorvente)	25
3.17	Teste de <i>rub-out</i>	26
4.	Resultados e discussão	29
4.1	Estudo dos sistemas	30
4.1.1	Sistemas poliaspárticos	30
4.1.2	Sistemas de policarbamidas	40
4.1.3	Sistemas epoxídicos de cura rápida	43

4.1.4	Sistemas epoxídicos convencionais	47
	Sistemas epoxídicos com catalisador	50
4.1.5	Sistemas de poliuretano	54
4.1.6	Formulação dos brancos	60
4.1.7	Comparação de sistemas	69
4.2	Desenvolvimento da tinta branca do sistema poliaspártico	70
4.2.1	Estudo da influência do aditivo dispersante na viscosidade	70
4.2.2	Aumento do tempo de vida	71
4.2.3	Correção da sedimentação	72
4.2.4	Melhoria da viscosidade	72
4.2.5	Aumento da dureza do revestimento.....	73
4.2.6	Aprovação das bases M e TR para uma proporção de resina/endurecedor em peso 73	
4.2.7	Aprovação das bases TR e P para uma proporção de resina/endurecedor em volume 74	
4.2.8	Substituição do adsorvedor de humidade de pasta por pó	75
4.2.9	Eliminação do defeito de superfície.....	75
4.3	Acabamento do sistema poliaspártico	76
4.3.1	Produção das cores em base P	76
4.3.2	Formulação de cores em base TR	84
4.4	Caracterização do produto.....	84
4.4.1	Propriedades gerais	85
4.4.2	Reologia	87
4.4.3	Secagem	88
4.4.4	Propriedades mecânicas	89
4.4.5	Resistência a líquido pelo método do meio absorvente	93
5.	Conclusões e propostas de trabalho futuro	97
	Bibliografia	101
	Anexos	105
	Anexo A – Sistemas poliaspárticos.....	105
	Anexo A.1 – Cotações	105
	Anexo A.2 – Exemplos de fraturas	106
	Anexo B – Estudo da influência da variação da quantidade de endurecedor adicionada no sistema de policarbamidas	107

Anexo C - Estudo da influência da variação da quantidade de endurecedor adicionada nos sistemas epoxídicos de cura rápida	109
Anexo D - Estudo da influência da variação da quantidade de endurecedor adicionada em S1 nos sistemas epoxídicos convencionais	111
Anexo E - Variação da quantidade de endurecedor adicionada ao sistema S3 sem catalisador (sistemas de poliuretano)	113
Anexo F – Teste de <i>rub-out</i> nas cores de base TR	115
Anexo G – Caracterização dos produtos de poliaspártico, poliuretano e epoxídicos	119
Anexo G.1 – Réguas de secagem.....	119
Anexo G.2 – Dureza Lápis.....	120
Anexo G.3 - Embutimento.....	120
Anexo G.4 – Flexibilidade.....	122
Anexo G.5 – Impacto.....	124
Anexo G.6 – Resistência a líquidos	125

Índice de Figuras

Figura 2. 1: Reação do grupo epóxico com um nucleófilo [8]	4
Figura 2. 2: Reação do grupo epóxico com aminas [8]	5
Figura 2. 3: Formação do grupo uretano [7].....	5
Figura 2. 4: Formação das resinas poliaspárticas [9].....	6
Figura 2. 5: Policarbamida [10]	7
Figura 2. 6: Funcionamento dos agentes molhantes [6]	8
Figura 3. 1: Viscosímetro Stormer Modelo VK 2000 da Myr [11]	11
Figura 3. 2: Gravador de tempos de secagem, modelo BK.3 da The Mickle Laboratory Engineering. [13]	12
Figura 3. 3: Régua de secagem	12
Figura 3. 4: Durómetro de pêndulo de König e Persoz, modelo 3034 M1 da Braive Instruments [17].....	13
Figura 3. 5: Aplicador em espiral de 100 µm [18]	14
Figura 3. 6: Aplicador retangular [19]	14
Figura 3. 7: a) Equipamento pull-off, modelo 58 – C0215 da Controls b) Esquema de montagem do teste [20] [21]	15
Figura 3. 8: Classificação das fraturas [23]	16
Figura 3. 9: Carta de contraste Leneta [25]	17
Figura 3. 10: Espaço de cor, coordenadas L*a*b* [27]	17
Figura 3. 11: Picnómetros de metal de 50 e 100 mL [29]	19
Figura 3. 12: Exemplo de um teste de nivelamento	20
Figura 3. 13: a) Esquema com legenda do ensaio; b) Equipamento para o embutimento, modelo 1620 da Braive Instruments [31] [32]	21
Figura 3. 14: Mandril cónico para testes de flexibilidade [34].....	22
Figura 3. 15: a) Esquema representativo do ensaio; b) Equipamento utilizado para a realização do teste, modelo 1615M2 da Braive Instruments [35].....	23
Figura 3. 16: Equipamento ensaios de resistência à abrasão, modelo 5135 Abraser da Taber Industries [37]	24
Figura 3. 17: KIT de instrumentos para o ensaio de dureza lápis, modelo H501 da Elcometer [38].....	25

Figura 3. 18: Preparação das placas para o ensaio de resistência a líquidos	26
Figura 3. 19: Exemplo do teste de rub-out [41].....	27
Figura 4. 1: Viscosidade em função do tempo para todos os sistemas estudados	31
Figura 4. 2: Régua de secagem do sistema A5 para uma aplicação de 38 μm	33
Figura 4. 3: Dureza em função do tempo para todos os sistemas.....	34
Figura 4. 4: Viscosidade ao longo do tempo para as várias quantidades usadas de diluente reativo	36
Figura 4. 5: Dureza do revestimento em 24 horas em função da quantidade de diluente reativo presente no sistema	37
Figura 4. 6: Viscosidade em função do tempo para 3 razões diferentes	38
Figura 4. 7: Dureza em função do tempo para diferentes razões	39
Figura 4. 8: Viscosidade em função do tempo para os sistemas C1, C2, IC2 e IC3	40
Figura 4. 9: Dureza em função do tempo dos sistemas C1, C2, IC2 e IC3	42
Figura 4. 10: Viscosidade em função do tempo para os três sistemas testados.....	44
Figura 4. 11: Dureza ao longo de 7 dias para os sistemas RE1, RE2 e RE3.....	45
Figura 4. 12: Viscosidade em função do tempo para os sistemas S1 e S2.....	48
Figura 4. 13: Dureza Pendular em função do tempo para os sistemas S1 e S2.....	49
Figura 4. 14: Viscosidade em função do tempo do sistema S1 na presença do catalisador 1.	50
Figura 4. 15: Viscosidade em função do tempo do sistema S1 na presença do catalisador 2.	51
Figura 4. 16: Dureza pendular em função da percentagem de catalisador 1 adicionada para 1 e 7 dias	53
Figura 4. 17: Dureza pendular em função da quantidade de catalisador 2 adicionada para 1 e 7 dias	53
Figura 4. 18: Viscosidade em função do tempo do sistema S3 na presença e ausência de catalisador	55
Figura 4. 19: Dureza pendular em função do tempo para o sistema S3 na presença e ausência de catalisador	56
Figura 4. 20: Viscosidade em função do tempo para o sistema S4 na presença e ausência de catalisador	58

Figura 4. 21: Dureza pendular em função do tempo para o sistema S4 na presença e ausência de catalisador	59
Figura 4. 22: Defeito de superfície, enrugamento	63
Figura 4. 23: Imagens das placas dos sistemas a) S1, b) RE1 e c) S1 + catalisador ao fim de 1200 horas de exposição	69
Figura 4. 24: Imagens das placas dos sistemas a) S3, b) S3 + catalisador, c) IC2 e d) I2 ao fim de 1200 horas de exposição	69
Figura 4. 25: Viscosidade em função da quantidade de aditivo adicionada.....	70
Figura 4. 26: Defeito de superfície, crateras.....	75
Figura 4. 27: Resultados do rub-out das cores a) RAL 7001 e b) RAL 7004	77
Figura 4. 28: Resultados do rub-out na cor de controle	78
Figura 4. 29: Rub-out para as formulações com aditivo a) A e b) C.....	79
Figura 4. 30: Rub-out para a formulação com o aditivo B	80
Figura 4. 31: Rub-out para a formulação com o aditivo D.....	80
Figura 4. 32: Resultados do rub-out para os aditivos a) E e b) F	81
Figura 4. 33: Resultados de rub-out para os aditivos a) H e b) G	82
Figura 4. 34: Resultados de rub-out com o aditivo I	83
Figura 4. 35: Resultado do teste de nivelamento para os três sistemas	87
Figura 4. 36: Viscosidade em função do tempo para os três sistemas.....	88
Figura 4. 37: Dureza pendular em função do tempo para os 3 sistemas	90

Índice de Tabelas

Tabela 2. 1: Tensão superficial dos agentes molhantes	9
Tabela 4. 1: Principais objetivos para o revestimento formulado.....	29
Tabela 4. 2: Composição dos sistemas A1, A2, A3, A4, A5, I2 e I3	30
Tabela 4. 3: Tempos de secagem para as régua dos sistemas A1, A2, A4, A5, I2 e I3	32
Tabela 4. 4: Taxa média de tensão de tração e tipos de fratura obtidos para os sistemas	35
Tabela 4. 5: Quantidade, em peso, de diluente reativo presente em cada ensaio	36
Tabela 4. 6: Resultados obtidos nos testes de pull-off para as diferentes quantidades de diluente reativo	37
Tabela 4. 7: Resultados obtidos no teste de pull-off para as diferentes razões estudadas	39
Tabela 4. 8: Constituição dos sistemas de policarbamidas	40
Tabela 4. 9: Tempos de secagem dos sistemas IC2 e IC3	41
Tabela 4. 10: Resultados obtidos no teste de pull-off.....	43
Tabela 4. 11: Composição dos sistemas epoxídicos de cura rápida	44
Tabela 4. 12: Tempos de secagem para os sistemas RE1, RE2 e RE3.....	45
Tabela 4. 13: Resultados de pull-off para RE1, RE2 e RE3.....	46
Tabela 4. 14: Composição dos sistemas epoxídicos convencionais	47
Tabela 4. 15: Etapas de secagem para os sistemas S1 e S2.....	48
Tabela 4. 16: Resultados de pull-off para os sistemas S1 e S2.....	49
Tabela 4. 17: Etapas de secagem do sistema S1 na presença do catalisador 1	52
Tabela 4. 18: Etapas de secagem para o sistema S1 na presença do catalisador 2.....	52
Tabela 4. 19: Resultados de pull-off do sistema S1 na presença do catalisador 1.....	54
Tabela 4. 20: Resultados de pull-off do sistema S1 na presença do catalisador 2.....	54
Tabela 4. 21: Etapas de secagem do sistema S3 na presença e ausência de catalisador.....	55
Tabela 4. 22: Resultados de pull-off do sistema S3 na presença e ausência de catalisador ...	57
Tabela 4. 23: Etapas de secagem do sistema S4 na presença e ausência de catalisador.....	58
Tabela 4. 24: Resultados de pull-off do sistema S4 na presença e ausência de catalisador ...	59
Tabela 4. 25: Composição dos brancos formulados para cada sistema	60
Tabela 4. 26: Composição quantitativa dos brancos formulados para cada sistema	60
Tabela 4. 27: Resultados da medição das viscosidade e medições realizadas na carta de contraste para os brancos formulados	62

Tabela 4. 28: Tempo de vida e etapas de secagem para os brancos formulados	65
Tabela 4. 29: Dureza pendular atingida em 24 horas e ao fim de 7 dias para os brancos formulados	66
Tabela 4. 30: Resultados dos testes de pull-off nos brancos formulados	67
Tabela 4. 31: Resultados dos testes de envelhecimento nas tintas de base branca.....	68
Tabela 4. 32: Resultados dos testes de envelhecimento para a formulação com absorvedor de umidade em pó e em pasta	75
Tabela 4. 33: Descrição dos produtos utilizados para diminuir rub-out.....	79
Tabela 4. 34: Descrição dos aditivos anti floculantes utilizados para diminuir o rub-out.....	81
Tabela 4. 35: Descrição dos aditivos G, H e I usados para reduzir o rub-out	82
Tabela 4. 36: Quantidades de corante para produzir uma determinada cor no produto mãe do sistema tintométrico selecionado	84
Tabela 4. 37: Viscosidade do componente A, B e da mistura para os três sistemas	85
Tabela 4. 38: Valores de opacidade e brilho nas três geometrias	86
Tabela 4. 39: Coordenadas L*a*b*	86
Tabela 4. 40: Etapas de secagem para os três produtos aplicados a 76 µm.....	89
Tabela 4. 41: Resultado do ensaio de dureza lápis nos 3 sistemas	91
Tabela 4. 42: Resultados do ensaio de embutimento dos 3 sistemas.....	91
Tabela 4. 43: Resultados do ensaio de flexibilidade dos 3 sistemas.....	92
Tabela 4. 44: Resultados do ensaio de resistência à abrasão para os três sistemas	92
Tabela 4. 45: Resultados do ensaio da resistência ao impacto para os 3 sistemas	93
Tabela 4. 46: Resultados dos ensaios de resistência a líquidos para os 3 sistemas	95
Tabela 4. 47: Comparação dos objetivos estipulados com os resultados obtidos.....	98

1. Introdução

1.1 Enquadramento e objetivos

O mercado de tintas e revestimentos para aplicação em pavimentos decorativos e industriais tem aumentado significativamente. Atualmente usam-se principalmente produtos baseados em resinas epoxídicas e de poliuretano, em sistemas predominantemente de base solvente ou isento de solvente. A procura pelos produtos de cura ultrarrápida está também a aumentar, mas, por enquanto, devido aos preços elevados os sistemas tradicionais vão continuar a ter mais procura.

Os objetivos deste trabalho são o desenvolvimento e a caracterização de revestimentos de cura ultrarrápida para aplicação direta no betão. Pretende-se que o revestimento consiga ter um tempo de cura total de aproximadamente 24 horas, ao contrário dos sistemas tradicionais epoxídicos e de poliuretano que têm um tempo de cura de 7 dias. Tenciona-se ainda que as propriedades mecânicas e a resistência química sejam no mínimo equivalentes aos sistemas de poliuretano existentes na Barbot.

1.2 Apresentação da empresa

A Barbot foi fundada no ano de 1920 em Santo Ildefonso por Diogo Barbot. A empresa surge com um cariz familiar onde o rigor, a qualidade e a segurança eram características presentes e fundamentais [1].

Em 1958 constrói-se uma nova fábrica em Laborim sob a responsabilidade de Carlos Aires Pereira e passados quatro anos a Barbot afirma-se no mercado com a criação da tinta Barbot Dioplaste já sob a administração de Zaida, filha do fundador [1].

Vinte anos mais tarde Carlos Barbot, atual presidente do grupo, assume a gestão da empresa sediada em Vila Nova de Gaia. Ao longo da década de 1990 a Barbot lançou continuamente novos produtos e esta evolução culminou na abertura de uma nova fábrica em Canelas no ano de 2002 composta por infraestruturas modernas e equipadas com tecnologia avançada [1].

Nos dias de hoje, a Barbot está presente de Norte a Sul do país possuindo uma rede alargada de revendedores e 21 pontos de venda próprios. Para além do mercado nacional, a marca já comercializa em Espanha, França, Bélgica, Angola e Cabo Verde [1].

A Barbot possui um departamento de investigação e desenvolvimento com equipamentos de última geração visto que aposta continuamente em produtos inovadores e ecológicos de forma a atender as necessidades dos clientes. Uma vez que a qualidade, segurança e o serviço

continuam a ser características fundamentais na empresa, em 1991 foi implementado um plano de Qualidade Total que obteve a certificação NP EN ISO 9002 em 1994. Em 2003 a Barbot conseguiu obter a certificação segundo a norma ISO 9001 [2].

2. Estado de arte

A tinta é um produto pigmentado sob a forma de líquido, pó ou pasta que após aplicação num substrato se converte numa película sólida que desempenha funções protetoras e/ou decorativas [3]. Os principais componentes que constituem a tinta são os pigmentos, as cargas, as resinas, os solventes, os diluentes e os aditivos [4].

2.1 Pigmentos

São partículas praticamente insolúveis na tinta e, por isso, são usados para dar cor, opacidade ou outras características especiais à mesma. A cor está relacionada com a absorção da luz, no entanto, a opacidade relaciona-se com a difração da mesma, sendo por isso influenciada pelo índice de refração [5].

Os pigmentos devem suportar intempéries ou outras condições severas a que estejam expostos, não devem ser nocivos para a saúde humana e meio ambiente e devem ainda permitir que sejam obtidas características como brilho, resistência ao calor, resistência química, resistência à abrasão, entre outras [5].

Podem ser divididos em pigmentos orgânicos ou inorgânicos sendo que neste último caso a molécula é constituída por um óxido ou sal metálico [3] [6]. Um dos pigmentos inorgânicos mais utilizados é o dióxido de titânio que fornece uma coloração branca [5].

2.2 Cargas

À semelhança dos pigmentos, são um material pulverulento e insolúvel na tinta. Têm o objetivo de melhorar propriedades técnicas como a resistência química, resistência à abrasão e viscosidade ou ainda baixar o preço [6].

O carbonato de cálcio é o tipo de carga mais utilizado nesta indústria principalmente por ser muito barato. No entanto, se objetivo for obter uma boa resistência química, esta carga não deve ser utilizada uma vez que solubiliza facilmente em meio ácido [5].

2.3 Resinas

São substâncias que se podem encontrar no estado sólido, semissólido ou líquido. Geralmente são amorfas e podem ser termoplásticas ou termoendurecíveis. A resina é responsável pela formação de uma película sólida que agrega os componentes sólidos presentes como os pigmentos e cargas. Existem vários tipos de resinas sendo as mais utilizadas no ramo de pavimentos as resinas epoxídicas e resinas de poliuretano [5].

Resinas epoxídicas

As resinas epoxídicas são uma classe muito importante de polímeros termoendurecíveis utilizados em revestimentos, colas e materiais de construção devido a características como:

- Boa adesão a uma grande variedade de substratos;
- Boa resistência química;
- Resistência à corrosão;
- Boa tenacidade, dureza e flexibilidade.

Por outro lado, estas resinas têm a desvantagem de possuírem pouca durabilidade em condições exteriores pois têm tendência a amarelecer e a sofrer farinação [7].

Os epóxidos são ésteres cíclicos cujas principais reações se podem dividir em reações com grupos nucleófilos em solução neutra ou reações catalisadas por bases e ácidos. No primeiro caso, o nucleófilo ataca o carbono menos substituído, abrindo o anel como está representado na Figura 2.1 [8].

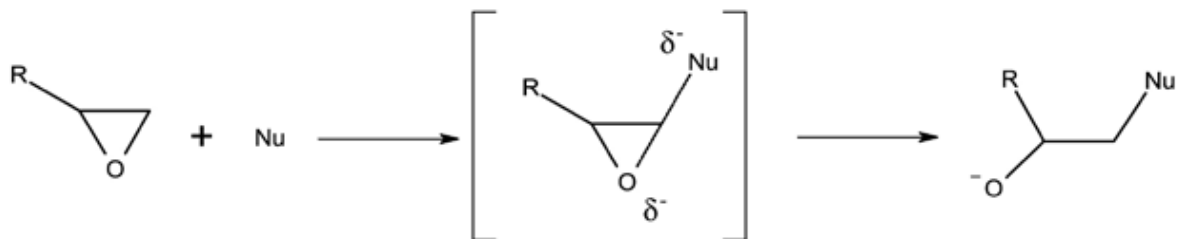


Figura 2. 1: Reação do grupo epóxido com um nucleófilo [8]

As reações dos epóxidos com as aminas primárias, secundárias e terciárias são muito importantes nas tecnologias dos revestimentos. A amina primária reage com o grupo epóxido originando uma hidroxilamina que é composta por uma amina secundária e por um grupo álcool. Posteriormente, a amina secundária reage de forma semelhante com o grupo epóxido para formar uma amina terciária com dois grupos álcool. Esta reação é demonstrada na Figura 2.2 [8].

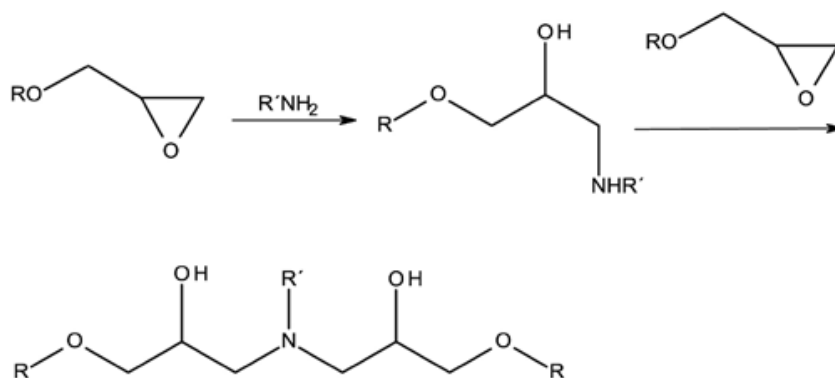


Figura 2. 2: Reação do grupo epóxido com aminas [8]

Sem a adição de um catalisador, o grupo álcool não reage com o epóxido para formar grupos éster. Um bom exemplo de catalisador são as aminas terciárias que podem quebrar cataliticamente o grupo epóxido. Em suma, enquanto que a amina primária reage e a secundária leva à extensão da cadeia, uma amina terciária serve apenas como catalisador [8].

A forma mais comum de produção de uma resina epoxídica é a partir da epícloridrina e do Bisfenol A que origina a Bisfenol A diglicidil éter, comumente designada de BADGE. No entanto pode ainda juntar-se o Bisfenol F, uma vez que devido à sua estrutura este faz com que a resina epoxídica não cristalice tão facilmente. O Bisfenol A é obtido pela reação entre duas moléculas de fenol e uma molécula de acetona. O Bisfenol F é formado pela junção de duas moléculas de fenol e uma molécula de formaldeído o que origina uma mistura de isómero [8].

Resinas de poliuretano

As resinas de poliuretano resultam da reação entre um composto com um grupo isocianato e outro composto com um grupo hidroxilo formando-se o uretano, como é possível observar na Figura 2.3 [7].

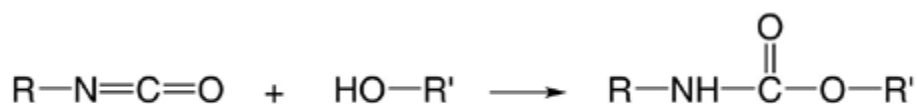


Figura 2. 3: Formação do grupo uretano [7]

Estas resinas possuem boa resistência a ácidos, bases e à hidrólise pela água devido à forte ligação do uretano. Para além disso, têm uma boa rigidez e resiliência que lhes é fornecida pela formação de fortes ligações de hidrogénio [7].

Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos, sendo que os aromáticos têm uma reatividade mais elevada. As resinas de poliuretano que têm por base um isocianato aromático possuem baixa resistência à radiação UV, fraca retenção de brilho e sofrem facilmente descoloração e farinação. Contrariamente, as resinas que possuam na sua constituição o isocianato alifático são boas candidatas a aplicações no exterior devido à sua excelente resistência à exposição solar e descoloração [7]. As resinas de poliuretano podem ser formadas a partir resinas acrílicas, de poliéster ou alquídicas que contém o grupo hidroxilo para que se dê a reação.

Resinas aspárticas

Um ácido aspártico resulta da reação com um diéster do ácido maleico com uma diamina. Os poliaspárticos são uma classe de resinas de poliuretano e surgem pela reação do ácido aspártico com um isocianato alifático como está representado na Figura 2.4 [9].

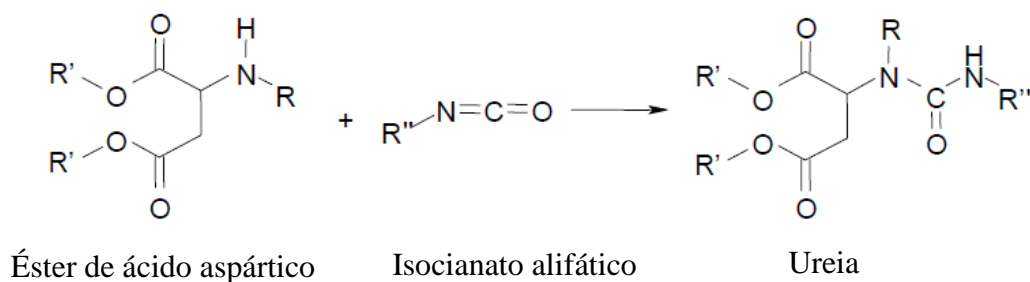


Figura 2. 4: Formação das resinas poliaspárticas [9]

Os sistemas poliaspárticos possuem vantagens como:

- Cura rápida o que permite um *back to service time* mais rápido;
- Menor número de camadas, mantendo a espessura;
- Permite a formulação de produtos com alto teor de sólidos o que minimiza a emissão de compostos orgânicos voláteis.

Resinas de policarbamida

Um grupo funcional policarbamida resulta quando duas aminas estão ligadas entre si através de um grupo carbonilo, como é possível observar na Figura 2.5 [10].

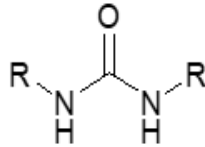


Figura 2. 5: Polycarbamida [10]

Estes sistemas de polycarbamidas trazem vantagens como:

- Cura rápida e a baixa temperatura;
- Boa resistência à radiação UV;
- Obtenção de filmes espessos apenas com uma camada;
- Boa resistência química;
- Boa resistência ao impacto e à abrasão;
- Alto brilho.

2.4 Solventes e diluentes

Solventes: São compostos líquidos que dissolvem a resina sem reação química, por isso, são usados, para a tornar suficientemente líquida facilitando a aplicação da tinta. Na fase em que ocorre a formação da película sólida os ligantes devem ter um comportamento volátil [6].

Diluentes: São líquidos voláteis que são adicionados à tinta durante o processo de fabrico ou no momento de aplicação para reduzir a viscosidade do produto [3].

São exemplos de solventes e diluentes os hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, ésteres, cetonas e éteres [5].

Os solventes devem possuir propriedades como:

- Ser capazes de dissolver totalmente a resina;
- Ser suficientemente voláteis para deixarem o filme sem qualquer resíduo;
- Inertes aos outros constituintes da tinta;
- Baixa toxicidade;
- Baixo custo.

A dissolução da resina no solvente está relacionada com as forças intermoleculares que existem entre as moléculas destes componentes. Se as forças entre as moléculas da resina forem

superiores às forças entre as moléculas da resina e do solvente não irá ocorrer dissolução. As forças de interação que podem existir entre as moléculas da cadeia polimérica são as forças de dispersão de London, forças dipolo-dipolo e ligações de hidrogénio [7].

2.5 Aditivos

São adicionados com o objetivo de alterar e melhorar as propriedades da tinta líquida e do revestimento sólido. São exemplos de aditivos os molhantes e dispersantes, os aditivos reológicos, os aditivos anti espuma, entre outros [5].

Molhantes e dispersantes

Os agentes molhantes, ou surfactantes, são usados para reduzir a tensão superficial do produto o que melhora a molhagem do mesmo. Como é possível verificar pela Figura 2.6, estes aditivos auto alinham-se sendo que, neste caso, a parte hidrofílica se alinha com a água e a parte hidrofóbica irá alinhar-se com o ar. Assim, a superfície é constituída por cadeias de hidrocarbonetos com menor tensão superficial do que as moléculas de água [6].

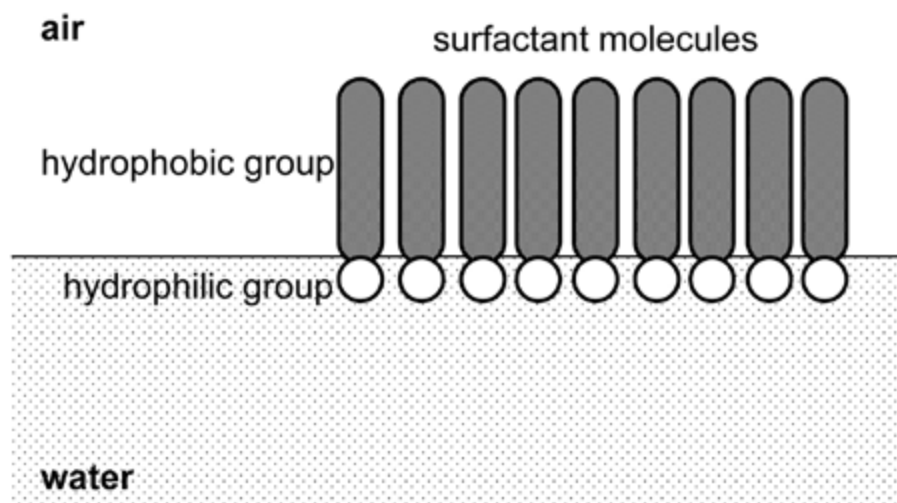


Figura 2. 6: Funcionamento dos agentes molhantes [6]

Os agentes molhantes são classificados tendo em conta a composição química do grupo hidrofóbico que podem ser surfactantes de hidrocarbonetos, de silicone ou fluorados. Na Tabela 2.1 encontram-se os valores empíricos de tensões superficiais para cada composto referido anteriormente [6]. Quanto maior for a hidrofobicidade deste grupo mais diminui o valor da tensão superficial quando se adicionam os agentes, ou seja, mais eficiente será o agente molhante [6].

Tabela 2. 1: Tensão superficial dos agentes molhantes

Substância	Tensão superficial [mN/m]
Água	73
Surfactantes de hidrocarbonetos	40-25
Surfactantes de silicone	30-20
Surfactantes fluorados	25-15

Um dos fatores que afeta a opacidade da tinta é a dispersão das partículas. Estas têm tendência a agregar, mas o objetivo é que estas se mantenham completamente dispersas desde a fabricação até a formação da película. As duas técnicas que se utilizam para garantir a boa dispersão das partículas são a repulsão eletrostática e o impedimento estéreo. As técnicas são escolhidas tendo em conta a concentração volumétrica de pigmento (PVC), ou seja, para tintas com baixo PVC escolhe-se o método da repulsão eletrostática e para as que têm um PVC mais elevado é preferível recorrer ao impedimento estéreo [5].

A repulsão eletrostática baseia-se na adsorção de polieletrólitos que transferem a sua carga para o pigmento ocorrendo a repulsão das partículas. Os aditivos que funcionam por impedimento estéreo possuem dois tipos de estrutura, um grupo com afinidade para o pigmento e uma cadeia compatível com o veículo. Quando se dá a adsorção do aditivo à superfície do pigmento estas cadeias estendem-se e impedem que as partículas se aproximem [5].

Aditivos reológicos

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o comportamento do fluxo do material sob influência de parâmetros como a taxa de corte e o tempo. Os líquidos cuja viscosidade não depende da taxa de corte são chamados Newtonianos e os que exibem alterações na viscosidade com a alteração desta taxa são chamados de Não-Newtonianos [7].

O comportamento Não-Newtoniano é desejável na área das tintas porque a viscosidade é alta quando temos baixas taxas de corte, o que significa que se o produto estiver parado no recipiente a probabilidade de sedimentação é menor. Por outro lado, a viscosidade é baixa a taxas de corte elevadas o que irá facilitar a aplicação do produto [7]. O comportamento Não-Newtoniano é conseguido pela adição dos aditivos reológicos. No entanto, este também é afetado pelos solventes, pigmentos, cargas e veículos usados na formulação do produto que influenciam a viscosidade para elevadas taxas de corte (aplicação). Já os aditivos reológicos

alteram a viscosidade para valores intermédios ou baixas da taxa de corte por isso influenciam principalmente a sedimentação, o nivelamento e escorrimento da tinta [5].

Aditivos anti espuma

A espuma é um gás, geralmente ar, que foi disperso e estabilizou num líquido. O ar pode ser introduzido no sistema quando a tinta está a ser agitada ou na sua aplicação seja ela a rolo, a pistola ou trincha [7].

Os aditivos anti espuma são líquidos com baixa tensão superficial que quando adicionados à tinta penetram a lamela de espuma e vão espalhar-se pela interface. Posteriormente, as moléculas estabilizadoras dos agentes molhantes deslocam-se diminuindo a coesão da lamela e posterior desaparecimento da espuma [7].

As tintas à base de solvente possuem menor tensão superficial do que as de base aquosa, por isso, é de esperar que nestas haja menor formação de espuma [7].

3. Materiais e métodos

3.1 Determinação da viscosidade

A viscosidade é avaliada ao longo do tempo com o objetivo de determinar o tempo de vida de cada mistura testada e, desta forma, concluir qual a mais adequada para o objetivo deste projeto. O tempo de vida é o período de tempo em que é possível realizar aplicações de um revestimento constituído por dois componentes sem dificuldades ou formação de qualquer defeito. Para além disso, mede-se também a viscosidade do conjunto resina e endurecedor para garantir que esta não é à partida demasiado elevada para uma boa aplicação. Viscosidades elevadas, acima de 120 KU, já dificultam a aplicação a rolo.

Como representado na Figura 3.1, utilizou-se para os ensaios um viscosímetro de Stormer [11].



Figura 3. 1: viscosímetro stormer modelo vk 2000 da Myr [11]

Segunda a norma NP 234-1995, a amostra a testar deve estar a $(25 \pm 0,2)$ °C, no entanto, uma vez que as reações em causa são maioritariamente exotérmicas, as resinas não são arrefecidas até à temperatura de 25 °C. A norma refere três métodos possíveis para a determinação da viscosidade e escolheu-se o método C. O recipiente é colocado na plataforma do viscosímetro de modo que as pás fiquem imersas no produto até à marca gravada na haste. Posteriormente,

pressiona-se o botão de “start” e deixa-se estabilizar. Por fim, regista-se o valor obtido no mostrador em Unidades Krebs (KU) [12].

3.2 Determinação das etapas de secagem

O teste de secagem é realizado segundo as indicações presentes na secção 4 da norma ISO 9117. Esta parte faz referência a dois métodos possíveis e, para o projeto em causa, recorre-se ao método A que usa um gravador em linha em vez do circular.

Inicialmente, as amostras são aplicadas em placas de vidro, também denominadas de régua de secagem, que são posteriormente colocadas no gravador. Este, possui uns estiletes que se baixam até tocarem na tira e onde se inserem uns pesos de aproximadamente 5 g para garantir que é feita alguma pressão no revestimento. Por fim, liga-se o equipamento e os estiletes irão riscar o revestimento ao longo do tempo de ensaio. O equipamento utilizado está na Figura 3.2 [13].

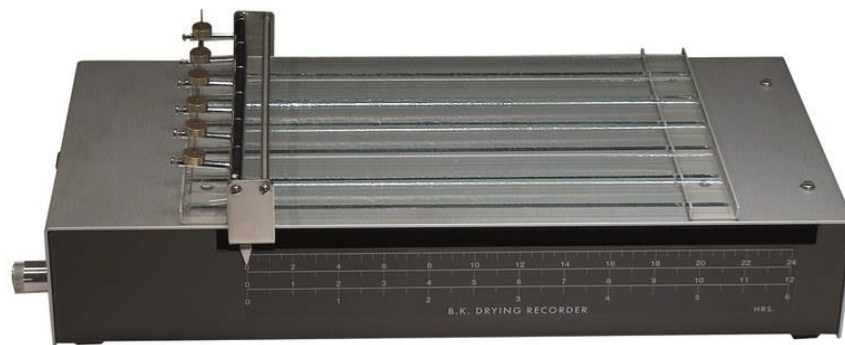


Figura 3. 2: Gravador de tempos de secagem, modelo BK.3 da The Mickle Laboratory Engineering. [13]

No final do ensaio, avaliam-se as tiras de vidro tendo como referência as indicações da norma que menciona 5 tempos como se pode observar na Figura 3.3 [14] [15].

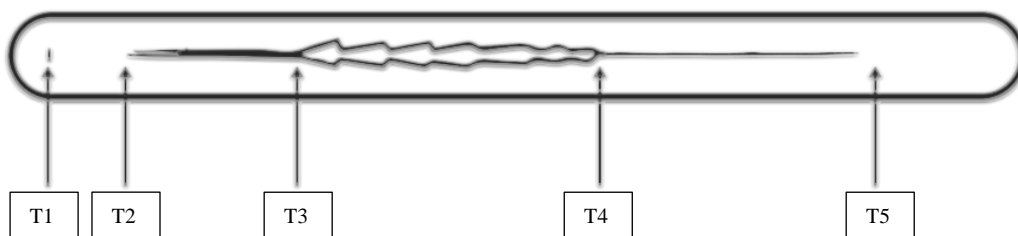


Figura 3. 3: Régua de secagem [15]

O T1 é o ponto onde se inicia o ensaio.

O T2 é denominado de *set-to-touch time* uma vez que, nesta fase, o filme já solidificou o suficiente para não fluir ou colar no dedo quando se toca na amostra. Na régua observa-se o

aparecimento de uma depressão em forma de pêra e o filme deixa de fluir sobre o caminho que o estilete deixa na tira de vidro.

O T3 é denominado de *tack-free time* e, nesta fase, o filme já solidificou o suficiente para que se possam colocar objetos leves por cima do mesmo. Na régua de secagem observa-se a formação de um enrugado por parte do estilete.

O T4 é denominado de *hard-dry time* e, nesta etapa, não ocorre a deslocação do filme. Assim sendo, observa-se na régua que o estilete risca apenas a zona superficial do filme.

O T5 é denominado *through-dry time*. Nesta fase o filme solidificou totalmente e o estilete deixa de o riscar.

3.3 Determinação da dureza pendular de König

O teste de dureza pendular diz respeito ao tempo de amortecimento de um pêndulo e para a realização destes ensaios, seguem-se as indicações fornecidas pela norma ISO 1522.

O equipamento presente na Figura 3.4 possui no seu interior o pêndulo de König, adequado para substratos duros, no entanto, existe outro pêndulo num formato retangular denominado de Persoz, adequado para substratos moles. Assim sendo, para o tipo de amostras em estudo é usado o pêndulo de König [16] [17].



Figura 3. 4: Durómetro de pêndulo de König e Persoz, modelo 3034 M1 da Braive Instruments [17]

É usado o vidro como substrato nas aplicações, porque é recomendado na norma, e estas são realizadas com um aplicador em espiral de 100 ou 150 μm como o representado na Figura 3.5 [18].

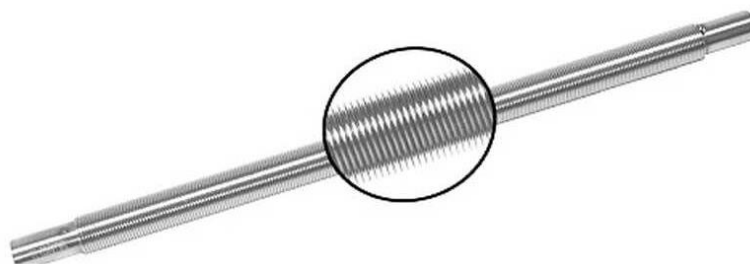


Figura 3. 5: Aplicador em espiral de 100 μm [18]

Dependendo do tempo decidido pela empresa ou pelas partes interessadas, a medição da dureza pode iniciar-se logo após 2 horas da aplicação ou só no dia seguinte, por exemplo. Para realizar o ensaio, coloca-se o vidro, com a película de filme para cima, no equipamento. De seguida, leva-se o pêndulo até à posição de arranque, 6° para o caso do König. Por último, solta-se o pêndulo e o cronómetro inicia a sua contagem automaticamente. Quanto maior for o tempo obtido maior será a dureza do revestimento.

3.4 Determinação da aderência direta no betão

O teste de *pull-off* é realizado de acordo com as indicações presentes na secção 9.4.2 da norma ISO 4624. Inicialmente a resina é aplicada numa placa de betão com o auxílio de um aplicador retangular de 200 μm como o da Figura 3.6 [19].



Figura 3. 6: Aplicador retangular [19]

Passadas 24h colam-se duas *dollies* no substrato, para garantir a repetibilidade, e o teste é realizado apenas 24h depois para que a cola esteja totalmente seca. Posteriormente, com o instrumento de corte, corta-se à volta da circunferência da *dolly* até se atingir o substrato. Desta forma, é possível garantir que a força de tração requerida não engloba a força necessária para

partir o revestimento circundante da *dolly*. Encontra-se na Figura 3.7 o equipamento utilizado e um esquema que representa o que foi explicado anteriormente [20] [21].

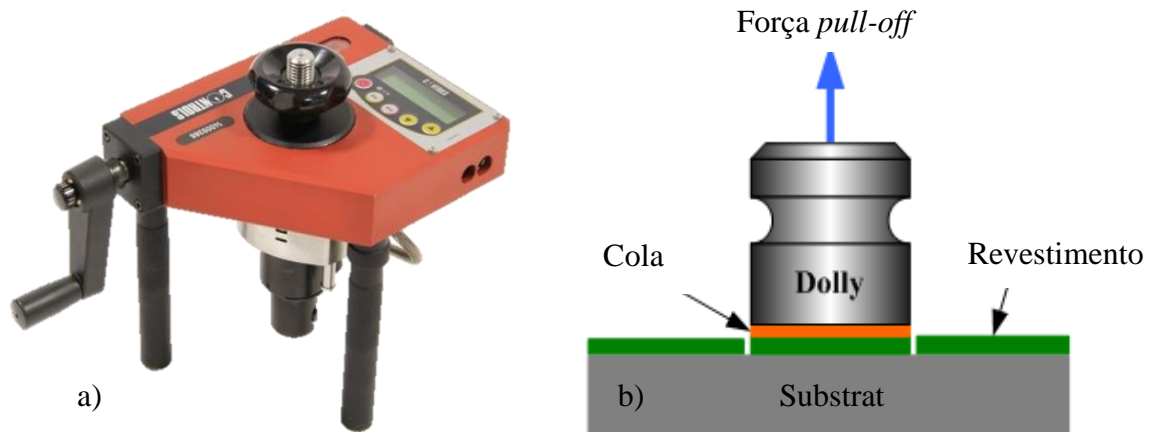
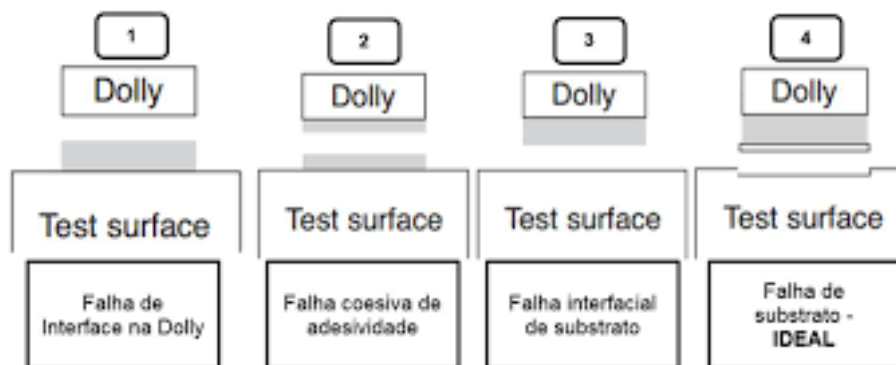


Figura 3. 7: a) Equipamento pull-off, modelo 58 – C0215 da Controls b) Esquema de montagem do teste [20] [21]

Segundo a norma, a taxa de tensão de tração deve ser constante, não superior a 1 MPa/s^2 de forma que a falha ocorra dentro de 90 segundos. Introduzem-se dados como a área superficial da *dolly* e a tensão de tração e posteriormente prende-se o equipamento de *pull-off* à *dolly*. Por fim, roda-se o manipululo que se encontra do lado esquerdo, até que ocorre a falha do sistema. Finalizado o ensaio, avalia-se a fratura obtida, que segundo a norma, poderá ser classificada em [22]:

- A, se for uma fratura coesiva do substrato;
- A/B, se for uma fratura adesiva entre o substrato e a primeira camada;
- B, se for uma fratura coesiva do revestimento.

Na Figura 3.8 encontram-se os vários tipos de fratura que se obtêm nos teste de *pull-off* [23].



Fazendo a analogia da figura com a classificação da norma pode dizer-se que o tipo 1 corresponde a uma fratura na cola por isso não é considerada, o tipo 2 equivale a uma fratura B, o tipo 3 corresponde à fratura A/B e, por fim, o tipo 4 corresponde a uma fratura A.

3.5 Medição do brilho

A medição do brilho é realizada de acordo com o previsto pela norma ISO 2813. O brilho é a capacidade que o revestimento tem para refletir a luz e é medido por um equipamento denominado refletómetro ou medidor de brilho. Este equipamento fornece a razão, multiplicada por 100, entre o fluxo luminoso refletido pelo revestimento e o fluxo luminoso refletido pelo vidro para as geometrias de 20°, 60° e 85° [24].

Em superfícies de alto brilho a luz incidida é refletida apenas na principal direção especular e, por outro lado, em superfícies mate a luz é refletida noutros ângulos para além da principal direção especular. Assim sendo, quanto mais uniforme for a difusão da luz mais mate será a superfície.

A aplicação do revestimento é realizada numa carta de contraste como a da Figura 3.9 com um aplicador em espiral de 100 ou 150 µm [25].

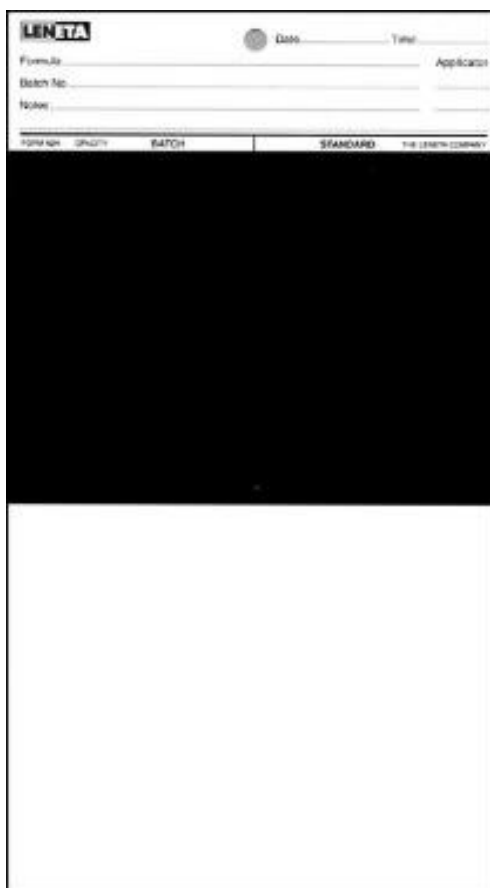


Figura 3. 9: Carta de contraste Leneta [25]

Posteriormente à aplicação, dá-se a secagem do revestimento numa sala à temperatura de (23 ± 2) °C e a (50 ± 5) % de humidade relativa. Por fim, procede-se à medição do brilho nas 3 geometrias já referidas anteriormente.

3.6 Compreensão do espaço da cor CIELAB

A perceção da cor é diferente de pessoa para pessoa o que pode causar problemas para as empresas, por isso, foi criado o CIELAB que permite expressar a cor a partir de números.

A medição da cor pode ser realizada em espectrofotómetros ou colorímetros que vão medir a luz refletida dos objetos para um determinado número de comprimentos de onda através do espectro visível e posteriormente quantificar sob a forma das coordenadas $L^*a^*b^*$ que torna possível expressar as cores de uma forma precisa.

A Figura 3.10 demonstra o espaço de cor onde [27]:

L^* - Luminosidade, que varia de 100 para um branco perfeito até 0 para um preto perfeito;

a^* - Eixo do vermelho-verde, sendo que o a^* positivo corresponde a um tom avermelhado e um valor negativo a um tom esverdeado;

b^* - Eixo do amarelo-azul, sendo que o b^* positivo corresponde a um tom amarelado e um b^* negativo corresponde a um tom azulado.

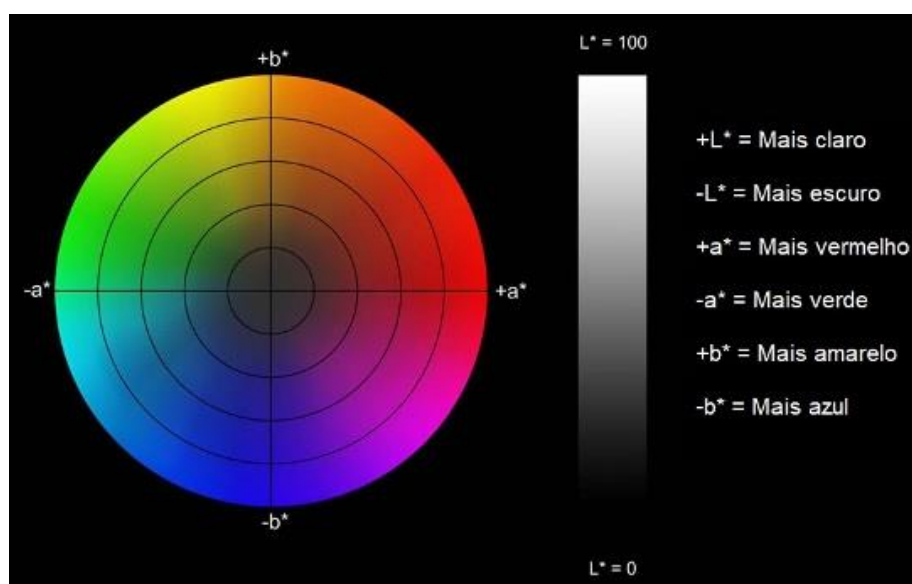


Figura 3. 10: Espaço de cor, coordenadas $L^*a^*b^*$ [27]

Quando se faz a comparação de duas cores a diferença total entre a amostra e o padrão é dada por:

$$DE = (DL^{*2} + Da^{*2} + Db^{*2})^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 3.1}$$

Assim, como o L^* está relacionado com a luminosidade significa que se DL^* for positivo a amostra está mais clara do que o padrão e vice-versa. Já no caso do Da^* , se este for positivo significa que a amostra está mais vermelha do que o padrão e vice-versa. Por fim, se o valor de Db^* for positivo a amostra está mais amarela do que o padrão e vice-versa.

Para além disso existe um parâmetro também muito importante na comparação de cores designado força corante, FC. Esta característica mede a capacidade que o pigmento tem para transmitir a cor e serve para comparação dos padrões das bases tintométricas nos sistemas de afinação de cores.

3.7 Medição da opacidade

A medição da opacidade ou razão de contraste, segue as indicações que constam na parte 3 da norma ISO 6504. Segundo a norma, a aplicação pode ser feita em folhas de poliéster incolores e transparentes ou em cartões brancos e pretos [27]. Neste caso, escolheu-se o segundo método logo, a aplicação é realizada com um aplicador em espiral de 100 ou 150 μm e é também efetuada em cartas de contraste Leneta como a representada na Figura 3.9. A secagem do revestimento é realizada numa sala à temperatura de $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e a $(50 \pm 5) \%$ de humidade relativa. Posteriormente, com o auxílio de um espectrofotómetro é realizada a medição que nos indica o valor da opacidade que é no fundo a razão entre a luz refletida na zona preta e na zona branca. Relacionando a opacidade com o espaço de cor, pode dizer-se que esta é razão entre o valor da coordenada L^* na zona escura da carta e o valor da coordenada L^* na zona clara da carta.

3.8 Determinação da massa volúmica

A norma ISO 2811 faz referência à determinação da massa volúmica de tintas ou vernizes usando um picnómetro de metal ou o de Gay-Lussac. Os picnómetros de metal possuem uma forma cilíndrica, podem ter uma capacidade de 50 ou 100 cm³ e têm uma tampa justa com um orifício no centro [28]. Na Figura 3.11 encontram-se picnómetros de metal uma vez que foram os utilizados neste projeto [29].



Figura 3. 11: Picnómetros de metal de 50 e 100 mL [29]

Para determinar a massa volúmica da tinta devem seguir-se os seguintes passos:

1. Pesar o picnómetro vazio com tampa e tarar;
2. Encher o picnómetro de forma que saia produto pelo orifício quando se colocar a tampa;
3. Limpar o excesso de produto que sai pelo orifício;
4. Voltar a pesar para obter a massa de produto inserida no picnómetro;
5. Por fim, dividir a massa obtida pelo volume do picnómetro obtendo-se assim a massa volúmica.

A norma indica que a temperatura da tinta deve ser de $(23,0 \pm 0,5)$ °C ou outra que seja conveniente.

3.9 Testes de envelhecimento

Os testes de exposição servem para observar o comportamento dos revestimentos quando expostos às intempéries. A norma ISO 11507 fornece as indicações necessárias para realizar estes testes com exposição a lâmpadas UV e água. A norma faz referência a dois métodos: o método A em que o teste inclui a etapa da condensação e o método B onde em vez de ocorrer condensação dá-se a pulverização de água. Neste projeto, recorre-se ao método A que tem dois passos [30]:

1. Fase de irradiação onde o equipamento mantém a temperatura a (60 ± 3) °C durante 4 horas;
2. Fase de condensação onde o equipamento mantém a temperatura a (50 ± 3) °C durante 4 horas.

O revestimento é aplicado em placas de alumínio com um aplicador em espiral de 100 μm e depois de curado mede-se o brilho e as coordenadas $L^*a^*b^*$ do revestimento. Colocam-se as placas no equipamento e de 100 em 100 horas voltam a realizar-se medições para verificar se houve perda de brilho ou se o revestimento amareleceu.

3.10 Nivelamento

O nivelamento é a capacidade de uma película recém aplicada para eliminar espontaneamente as deformações superficiais que resultam do método de aplicação utilizado.

Este ensaio é realizado de acordo com um procedimento interno da Barbot, no entanto, a norma que menciona o teste de nivelamento é a ASTM D2801. A tinta deve aplicar-se num substrato plano como o vidro ou uma carta de contraste com o aplicador de nivelamento. Este instrumento vai deixar 5 pares de riscas com espessuras de 0,1 até 1 mm como demonstra a Figura 3.12.



Figura 3. 12: Exemplo de um teste de nivelamento

Seguidamente à aplicação deve manter-se o substrato na horizontal e verificar a partir de que espessura é que as riscas começam a convergir.

3.11 Ensaio de embutimento

Este tipo de ensaios é realizado com o intuito de avaliar a resistência do revestimento à fissuração quando é exposto a uma deformação por embutimento. A aplicação a 150 μm é realizada num substrato metálico com as medidas indicadas na norma ISO 1520. A secagem e o ensaio são realizados a uma temperatura de (23 ± 2) °C e (50 ± 5) % de humidade relativa.

Encontra-se na Figura 3.13 um esquema do ensaio de embutimento e o equipamento utilizado para a realização do ensaios [31] [32].

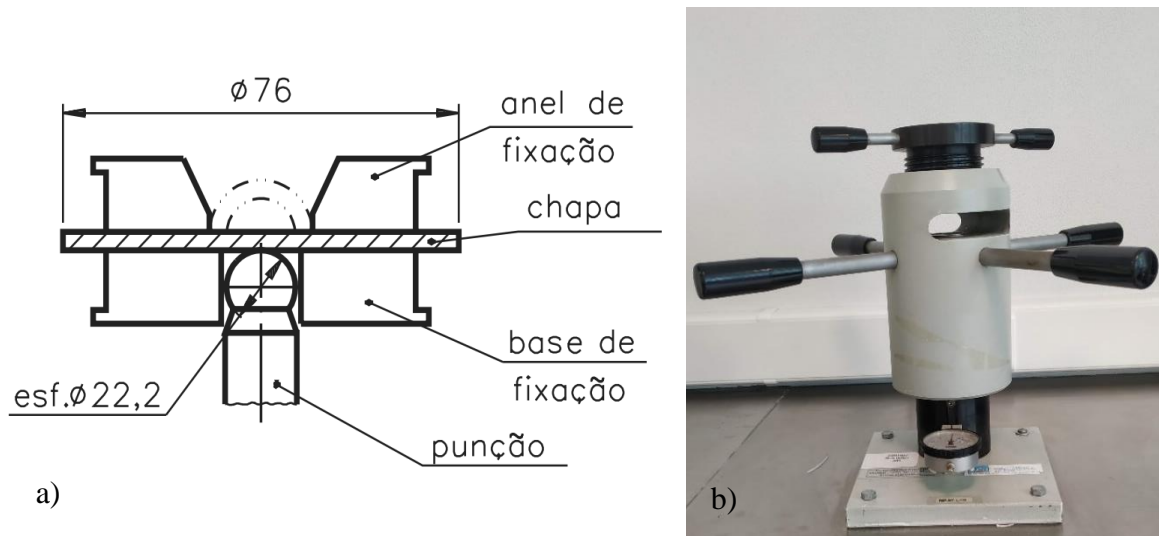


Figura 3. 13: a) Esquema com legenda do ensaio; b) Equipamento para o embutimento, modelo 1620 da Braive Instruments [31] [32]

Com a cura completa pode proceder-se á realização do ensaio da seguinte forma:

1. Fixar a placa metálica entre o anel e a base de fixação, de forma que o punção esteja em contacto com a parte não revestida;
2. Verificar se o mostrador se encontra na posição 0;
3. Avançar o punção a uma velocidade constante, rodando a zona inferior do equipamento no sentido horário;
4. Continuar com a rotação até se observarem fissuras no revestimento e registar o valor, em mm, para o qual isso aconteceu.

3.12 Ensaio de flexibilidade

A flexibilidade mede a capacidade de um determinado revestimento seco acompanhar, sem danificação, as deformações do substrato provocadas num mandril cónico.

Para a realização deste ensaio usam-se substratos metálicos, planos e retangulares com as medidas especificadas na norma ISO 6860. O revestimento é aplicado a $150 \mu\text{m}$ com um aplicador em espiral. A secagem do revestimento e o teste são realizados à temperatura $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ com uma humidade relativa de $(50 \pm 5) \%$ [33].

O equipamento utilizado é o presente na Figura 3.14 [34].



Figura 3. 14: Mandril cónico para testes de flexibilidade [34]

Segundo a norma ISO 6860 devem seguir-se as seguintes etapas para realização do ensaio de flexibilidade:

1. Realizar cortes pelo revestimento, paralelos aos lados mais curtos da placa metálica, com uma distância de 2 cm entre eles.
2. 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, como representado na Figura 3.14;
3. Prender o painel e dobrá-lo com a barra de tração 180° num período de 2 a 3 segundos;
4. Por fim, verificar se o substrato fissurou e registar os resultados em cm.

3.13 Ensaio de deformação rápida (resistência ao choque)

Nestes ensaios o objetivo é também perceber se o revestimento fissura, mas desta vez, quando submetido a uma deformação provocada pela queda de uma massa com uma ponta esférica com diâmetro de 2 cm.

O ensaio é realizado também em placas metálicas onde as medidas devem ser aquelas que permitam a realização do ensaio em 5 posições diferentes afastadas entre si, pelo menos, 4 cm e a 2 cm das arestas da placa. O revestimento é aplicado a 150 µm com um aplicador em espiral e tanto a secagem como o ensaio, são realizados a uma temperatura de $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e a $(50 \pm 5) \%$ de humidade relativa.

O equipamento indicado para a realização destes ensaios é o representado na Figura 3.15 [35].

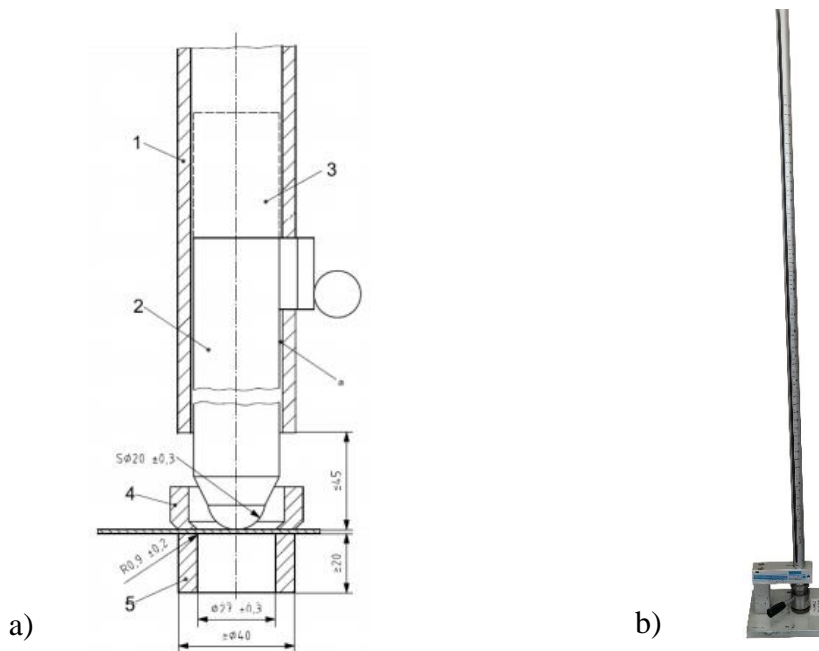


Figura 3.15: a) Esquema representativo do ensaio; b) Equipamento utilizado para a realização do teste, modelo 1615M2 da Braive Instruments [35]

Tendo em conta as indicações presentes na parte 1 da norma ISO 6272 o ensaio foi realizado da seguinte forma [35]:

1. Fixar a placa na matriz, 5, com a face revestida voltada para cima;
2. Colocar a massa no tubo guia à altura pretendida e deixar cair sobre a placa;
3. Retirar e observar se houve ou não fissuração do revestimento;
4. Se não se verificarem destaques e/ou fissurações deve repetir-se o procedimento em alturas sucessivamente maiores até que se verifique algum dano;
5. Quando se obtiver a fissuração deve realizar-se outra queda cerca de 2,5 cm abaixo desta e se não houver fissuração deve repetir-se o ensaio mais 4 vezes nesta altura;
6. Para que os resultados sejam satisfatórios o revestimento deve resistir a 4 quedas das 5 realizadas.

3.14 Determinação da resistência à abrasão

Com finalidade de concluir à cerca da resistência dos pavimentos à abrasão a que estão expostos diariamente fazem-se ensaios de acordo com a parte 2 da norma ISO 7784. A resistência à abrasão é calculada pela perda de massa após um determinado número de ciclos ou então até que a camada de tinta tenha sido desgastada até ao substrato [36].

O equipamento usado para este efeito encontra-se na Figura 3.16 [37].



Figura 3. 16: Equipamento ensaios de resistência à abrasão, modelo 5135 Abraser da Taber Industries [37]

Os revestimentos são aplicados em placas de Viroc com duas camadas de 150 μm cada. A secagem e o ensaio são realizados num espaço à temperatura de $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e com uma humidade relativa de $(50 \pm 5) \%$.

Devem seguir-se os seguintes passos:

1. Verificar se as rodas estão conforme para proceder com o ensaio e colocá-las no equipamento;
2. Colocar os pesos de 1 kg na parte exterior dos braços do equipamento;
3. Ligar a sucção que permite a aspiração do revestimento que está a sair do provete;
4. Programar o equipamento para realizar 50 ciclos de forma a nivelar e limpar as rodas;
5. Realizada a preparação das rodas deve pesar-se a placa que contém o revestimento e registar o valor;
6. Posteriormente, fixá-la na superfície giratória e baixar os braços que contêm as rodas até que estas toquem no revestimento;
7. Colocar o conta-rotações a zero e programar para o número de ciclos pretendido;
8. Caso durante o ensaio se comece a verificar o aparecimento do substrato, deve dar-se por terminado o ensaio, registar o número de ciclos realizado e pesar novamente a placa;
9. A resistência à abrasão determina-se pela diferença entre a massa inicial e a massa final.

3.15 Determinação da dureza pelo método lápis

A dureza lápis está relacionada com a resistência do revestimento à marcação ou aparecimento de outros defeitos realizados com um lápis que possui um bico, forma e dureza específicas.

No mesmo substrato onde se realizam as medições de dureza pendular pode realizar-se o ensaio de dureza lápis desde que este ocorra também à temperatura de (23 ± 2) °C e com a uma humidade relativa de (50 ± 5) %.

Para realizar a determinação da dureza lápis são precisos os materiais presentes na Figura 3.17 [38].



Figura 3. 17: KIT de instrumentos para o ensaio de dureza lápis, modelo H501 da Elcometer [38]

Como indica a norma ISO 15184, o dispositivo de ensaio contém uma abertura cilíndrica inclinada segundo um ângulo de (45 ± 1) ° para colocar o lápis. Para além disso, o equipamento é concebido para que o lápis aplique uma força de $(7,5 \pm 1)$ N sobre o revestimento. O conjunto de lápis de madeira varia desde dureza B (mais macia) até dureza H (mais dura) passando pela dureza HB (média) e F (firme). No caso da Barbot, o conjunto de lápis usado varia desde a dureza de 6B até a 6H, porém existem outros que variam de 9B até 9H. As afias eliminam apenas a madeira mantendo a mina do lápis cilíndrica. Por fim, existe uma lixa que deve ser usada para lixar a ponta da mina num ângulo de 90°. O lápis preparado deve ficar com um comprimento de mina de 5 mm e com a ponta totalmente plana [39].

3.16 Determinação da resistência aos líquidos (método do meio absorvente)

Neste teste, o revestimento é colocado em contacto com produtos líquidos ou pastosos, usando um meio absorvente. Posteriormente verifica-se o efeito que cada um dos produtos causou ao revestimento. A aplicação é realizada a 150 µm em painéis de Viroc. O revestimento seca numa zona à temperatura de (23 ± 2) °C e humidade relativa de (50 ± 5) %. Para facilitar a distinção

das zonas de cada produto deve desenhar-se com o auxílio de um molde circunferências no painel, distanciadas entre si pelo menos 1 cm, de forma idêntica à da Figura 3.18.

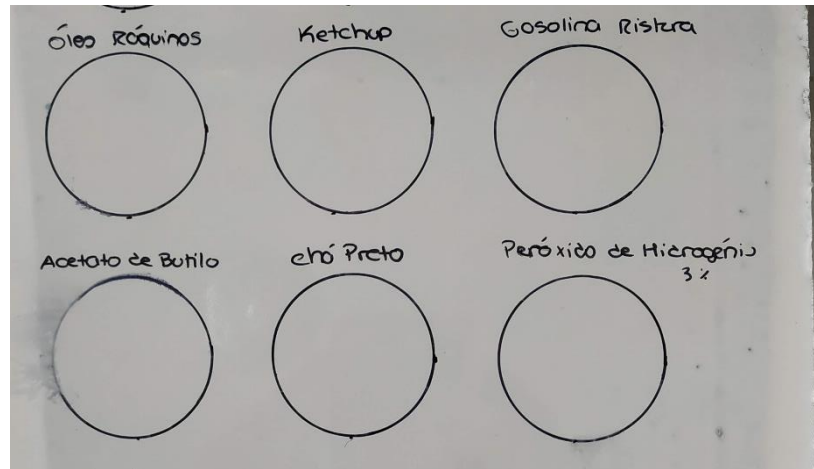


Figura 3. 18: Preparação das placas para o ensaio de resistência a líquidos

De seguida, segundo a norma ISO 2812, deve continuar-se o ensaio da seguinte forma [40]:

1. Mergulhar um disco de algodão no líquido pretendido e esperar que este fique completamente impregnado;
2. Remover o disco do líquido e deixar escorrer o excesso, mas sem o comprimir;
3. Colocar o disco na zona que lhe é destinada e tapar imediatamente com uma caixa de Petri com 2 cm de altura;
4. Repetir as etapas anteriores com os restantes líquidos que se pretende estudar;
5. Para avaliar o revestimento devem retirar-se os discos de algodão, limpar o provete com água corrente, secar e classificar as alterações.

O tempo do ensaio depende do acordado com as partes interessadas. No caso deste projeto o ensaio tem a duração de 3 dias. As observações são efetuadas inicialmente com 2 e 6 horas e posteriormente são realizadas diariamente até que se atinja o terceiro dia.

3.17 Teste de *rub-out*

O teste de *rub-out* é utilizado para se verificar a compatibilidade dos corantes com a base tintométrica e por vezes permite averiguar se o dióxido de titânio se encontra bem disperso. Este consiste em esfregar o filme com o dedo, em movimentos circulares, após um determinado tempo da aplicação e posteriormente comparar a zona esfregada e não esfregada. Se a diferença de cor entre estas zonas for intensa significa que existe incompatibilidade entre os corantes e a base ou uma má dispersão do pigmento.

A Figura 3.19 contém um exemplo do teste de *rub-out* [41].

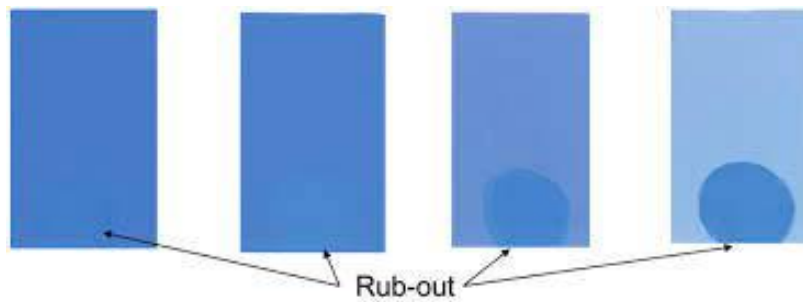


Figura 3. 19: Exemplo do teste de *rub-out* [41]

Com este teste pode verificar-se a existência de floculação ou flutuação. A floculação ocorre quando há uma aglomeração das partículas de pigmentos ou cargas que posteriormente sedimentam. Quando ocorre flutuação há pouca uniformidade da cor devido à separação das partículas dos pigmentos. Quanto maior for a diferença entre as densidades e os tamanhos de partículas mais visíveis são os efeitos de flutuação. Normalmente verifica-se melhor a presença deste fenómeno se se deixar cair uma gota do revestimento sob o filme aplicado. Quando ocorre flutuação verifica-se à volta da gota diferença de cor.

Os problemas de *rub-out* são normalmente resolvidos com aditivos que auxiliem na compatibilização dos corantes ou aditivos que ajudem na dispersão e anti floculação dos pigmentos e cargas.

4. Resultados e discussão

Desde o subcapítulo 4.1.1 até ao 4.1.5, inclusive, encontram-se os resultados obtidos nos ensaios realizados para a seleção do sistema mais adequado. De seguida, no subcapítulo 4.1.6 são comparadas ao nível de propriedades gerais, secagem, dureza e cura, aderência e envelhecimento as tintas de base branca formuladas para cada um dos sistemas. Como o sistema poliaspártico foi o selecionado, no subcapítulo 4.2 constam as alterações realizadas para melhorar a tinta formulada. Posteriormente, no ponto 4.3 faz-se referência à formulação de cores do catálogo RAL e no 4.4 consta uma breve caracterização do produto.

Na Tabela 4.1 encontram-se os objetivos pretendidos para os testes realizados.

Tabela 4. 1: Principais objetivos para o revestimento formulado

Propriedade	Objetivo
<i>Back to service time</i>	100% da dureza final em 24h
Dureza pendular de König	Acima de 120 seg (dureza final)
Tempo de vida	30-45 min
Aderência no betão	Acima de 2 N/mm ²
Secagem T2	Inferior a 30 min
Secagem T3	Inferior a 2 h
Secagem T4	Inferior a 4 h
Secagem T5	Inferior a 6 h
Viscosidade de aplicação	80-90 KU
Brilho 20°	Superior a 80
Dureza lápis	Acima de HB
Flexibilidade no mandril	Total
Resistência ao choque	Acima de 10 N
Resistência Abrasão	Perda de massa inferior a 120 mg (CS17/1000/1kg)
Resistência exterior	Db* inferior a 1 após 1000 horas

4.1 Estudo dos sistemas

Serão demonstrados os resultados obtidos no estudo dos sistemas poliaspárticos, de policarbamidas e sistemas epoxídicos de cura rápida. Posteriormente foram efetuados ensaios às resinas epoxídicas e de poliuretano já comercializadas na Barbot para efeitos de comparação.

De acordo com os objetivos mencionados na Tabela 4.1, a validação dos sistemas teve em conta os seguintes testes:

- *Back to service time* (tempo para atingir a cura completa): o objetivo é que este seja, no máximo, 24 horas. Logo, nesse tempo o revestimento deve possuir 100% da sua dureza final;
- Dureza pendular: O revestimento deve ser capaz de atingir ao fim de 7 dias, ou ao fim da sua cura total, uma dureza de, no mínimo, 120 segundos;
- Tempo de vida: O tempo de vida deve variar entre 30 e 45 minutos para que o operador possua tempo suficiente para realizar a aplicação;
- Aderência no betão: O revestimento deve resistir a taxas de tração superiores a 2 N/mm^2 e, se possível, sofrer uma fratura no substrato;
- Secagem: Pretende-se que as etapas de secagem cumpram com o mencionado na Tabela 4.1. Os tempos obtidos podem ser iguais ou inferiores aos referidos.

4.1.1 Sistemas poliaspárticos

Nesta etapa foram testadas 5 resinas aspárticas e 2 tipos de isocianatos. A Tabela 4.2 representa a constituição dos sistemas testados, cuja proporção resina/endurecedor é de 2:1 em peso.

Tabela 4. 2: Composição dos sistemas A1, A2, A3, A4, A5, I2 e I3

Sistema A1	Resina Aspártica A	Isocianato 1
Sistema A2	Resina Aspártica B	Isocianato 1
Sistema A3	Resina Aspártica C	Isocianato 1
Sistema A4	Resina Aspártica D	Isocianato 1
Sistema A5	Resina Aspártica E	Isocianato 1
Sistema I2	Resina Aspártica A	Isocianato 2
Sistema I3	Resina Aspártica A	Isocianato 2 + Solvente

Numa primeira fase foram testadas as resinas aspárticas e, por isso, os sistemas desde o A1 ao A5 possuem sempre o mesmo isocianato. Foram realizados estudos do tempo de vida dos

sistemas com o intuito de concluir o tempo disponível que o operador tem para aplicar a mistura. Estudou-se também o tempo de secagem, a dureza pendular de König, o *back to service time* e a aderência direta do revestimento no betão. No fim, foram analisados os resultados e com o auxílio de um sistema de cotações que está representado no Anexo A.1 foi possível concluir que, na generalidade, a resina aspártica A apresentava melhores resultados. Posto isto, os testes ao isocianato 2 foram realizados com esta resina aspártica como demonstrado na Tabela 4.2.

O isocianato 1 contém solventes na sua constituição e, contrariamente, o isocianato 2 é considerado “100% sólidos”. Para verificar se as diferenças encontradas se deviam ao solvente da formulação do isocianato 1, adicionou-se ao isocianato 2 um solvente na mesma proporção, sistema I3.

Estudo do tempo de vida

Na Figura 4.1 encontra-se o gráfico que representa a viscosidade de cada sistema testado ao longo do tempo. O sistema A3 não se encontra presente em nenhum dos estudos seguintes porque não foi possível realizar qualquer aplicação devido à sua elevada reatividade.

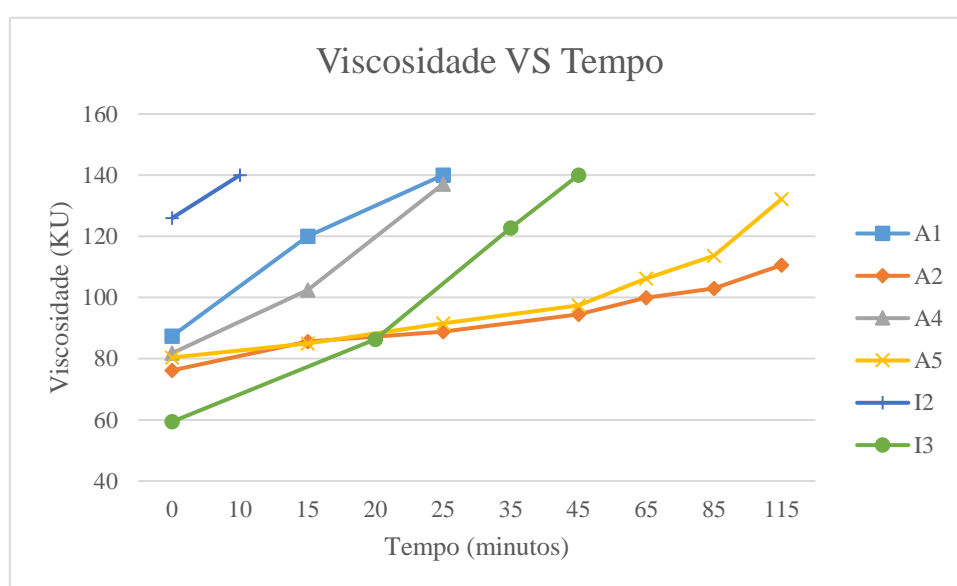


Figura 4. 1: Viscosidade em função do tempo para todos os sistemas estudados

Foi definido como tempo de vida da mistura os 140 KU porque se considerou que a partir deste valor a aplicação já não decorre nas melhores condições. Como o produto está mais espesso não nivela convenientemente e o aplicador tem que realizar um esforço grande durante a aplicação. Nos sistemas A2 e A5 não se realizaram medições até aos 140 KU, visto que após 5 minutos da última medição as misturas já tinham solidificado.

O tempo de vida dos sistemas A1 e A4 é de 25 minutos, logo estão ligeiramente abaixo dos objetivos definidos. Os sistemas A2 e A5 possuem o mesmo tempo de vida de 115 minutos o que aparenta ser demasiado longo. No entanto deve salientar-se que se fosse possível possuir este tempo de vida e uma cura completa após 24 horas estas resinas seriam a melhor opção. Como será possível observar nos estudos de secagem isso não acontece.

Por observação da Figura 4.1 pode constatar-se que o tempo de vida do sistema A1 é de 25 minutos e o sistema I3, que possui uma diluição semelhante, consegue atingir um tempo de vida de 45 minutos, o que beneficia o operador relativamente ao tempo de aplicação. Apesar do sistema I2 trazer a vantagem de não conter solventes, tem um tempo de vida de apenas 10 minutos, no entanto, este não é excluído porque na formulação da tinta poderá tentar ajustar-se.

Estudo da secagem

As aplicações nas régua de secagem foram feitas para duas espessuras diferentes, 38 e 76 μm , com o propósito de verificar se o tempo de secagem aumenta com a espessura. Os tempos obtidos encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4. 3: Tempos de secagem para a régua dos sistemas A1, A2, A4, A5, I2 e I3

Sistema	T2	T3	T4	T5
A1				30 min
A2 (38 μm)	3h30	11h30	11h30	20h
A2 (76 μm)	2h40	7h10	7h10	13h30
A4				30 min
A5 (38 μm)	5h25	7h25	11h05	17h30
A5 (76 μm)	2h30	7h15	7h15	15h
I2				30 min
I3				30 min

Os sistemas A1 e A4 secam muito rápido, por isso, não é possível verificar T2, T3 e T4. Identificou-se apenas T5 que foi de 30 minutos para ambas as espessuras. O T3 ideal para o projeto deve ser inferior a 2 horas, no entanto, como é possível observar na Tabela 4.3 os sistemas A2 e A5 possuem um tempo acima deste valor. Para além disso o tempo final de secagem, T5, também é elevado para ambos os casos. Conclui-se assim que, comparando com

o definido na Tabela 4.1, os sistemas A2 e A5 não podem ser aceites pois estão acima dos limites mencionados.

Como exemplo, encontra-se na Figura 4.2 a régua de secagem do sistema A5 para a aplicação de 38 μm .

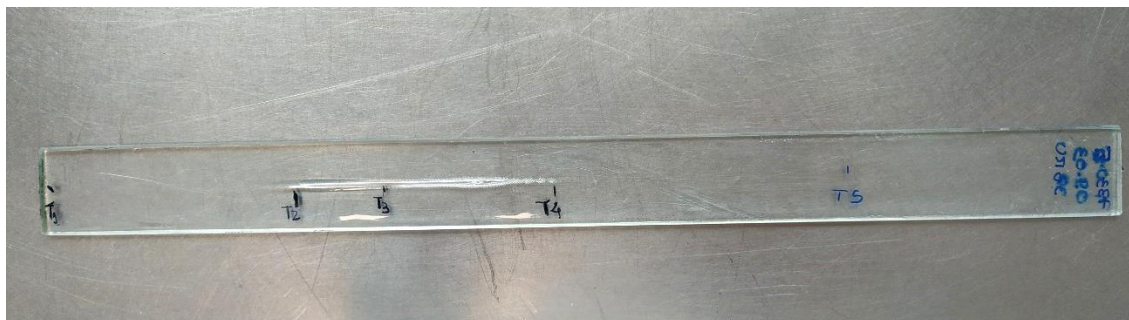


Figura 4. 2: Régua de secagem do sistema A5 para uma aplicação de 38 μm

É possível verificar ainda que independentemente do uso do isocianato 2 (I2) ou isocianato 2 com solvente (I3) o tempo de secagem do revestimento continua a ser 30 minutos.

Estudo da dureza pendular de König

Estes ensaios permitem para além da avaliação da dureza pendular, retirar conclusões relacionadas com o *back to service time* que é também um objetivo definido na Tabela 4.1. Como já foi referido na Tabela 4.1 o valor de dureza final que o revestimento deve ter é, no mínimo, de 120 segundos. Encontra-se na Figura 4.3 a representação gráfica da dureza em função do tempo. Assume-se que a dureza final é a dureza que o revestimento atinge no dia 7, uma vez que os sistemas tradicionais curam totalmente neste tempo.

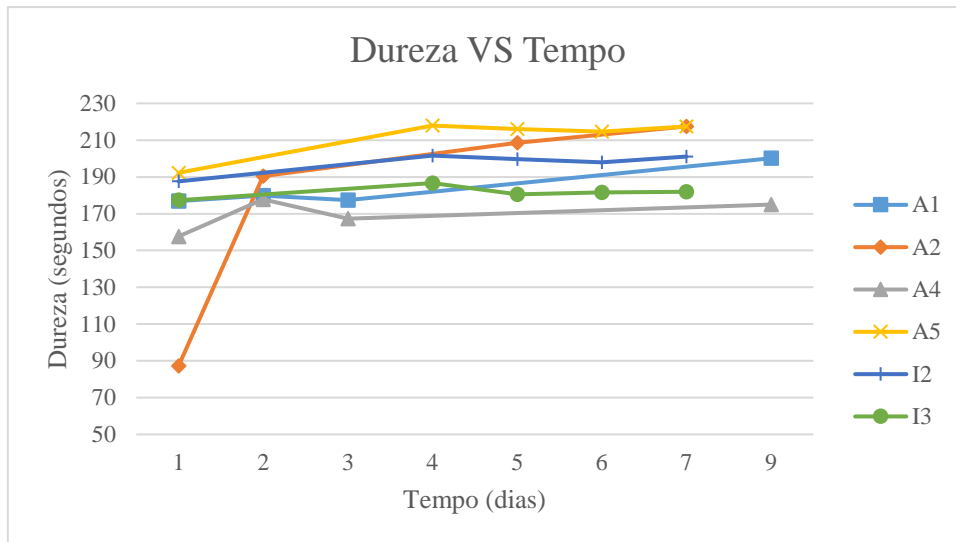


Figura 4. 3: Dureza em função do tempo para todos os sistemas

A dureza final do sistema A2 é de 217,9 segundos, no entanto este possui apenas uma dureza de 87,3 segundos, 40% da dureza final, nas primeiras 24 horas, significando isto que o sistema não está curado em apenas 1 dia (*back to service time*). À semelhança deste, o sistema A5 também não se encontra curado nas primeiras 24 horas, mas já possui neste tempo 88% da sua dureza final que é de 217,5 segundos. Os sistemas A1 e A4 possuem, nas primeiras 24 horas, 88% e 90% da sua dureza final, respetivamente. No entanto a dureza final do A1 é de 200,1 segundos e a do A4 é ainda mais baixa, 175 segundos.

Constata-se ainda que o sistema I2 atinge passado 1 dia, 93% da sua dureza final de 201,1 segundos. Significa isto que quanto à dureza, a resina aspártica A tem um melhor comportamento com o isocianato 2. O sistema I3 possui 88% de dureza relativamente à final nas primeiras 24 horas. No entanto, a dureza final do sistema A1 é superior em 9% à do sistema I3.

Geralmente a dureza aumenta ao longo do tempo, mas como é possível observar na Figura 4.3, existem algumas oscilações em todos os sistemas que se podem dever a diferenças de temperatura da placa de vidro, visto que a dureza é afetada por este fator.

Estudo da aderência direta no betão

A Tabela 4.4 contém os resultados obtidos nos ensaios realizados para testar aderência do revestimento no betão.

Tabela 4. 4: Taxa média de tensão de tração e tipos de fratura obtidos para os sistemas

Sistema	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de Fratura
A1	5,25	100% B
A2	6,13	100% A
A4	5,27	100% B
A5	6,15	100% A
I2	4,60	100% A
I3	5,88	100% A

O valor mínimo requerido para a taxa de tensão de tração é 2 MPa, e como é possível notar todos os sistemas testados possuem um valor favorável relativamente ao referido anteriormente. No que diz respeito ao tipo de fratura os sistemas A2 e A5 possuem um melhor comportamento, uma vez que a fratura se realizou no substrato ao invés de se realizar pelo revestimento como aconteceu nos sistemas A1 e A4. Relativamente aos sistemas I2 e I3 conclui-se que a sua aderência também é muito boa, uma vez que a taxa média de tensão de tração obtida nos ensaios foi superior a 2 MPa e as fraturas obtidas foram no substrato. Assim sendo, pode concluir-se que se obtém uma melhor aderência quando se usa a resina aspártica A com o isocianato 2 em substituição ao isocianato 1. Encontra-se no Anexo A.2 um exemplo de uma fratura no substrato e uma fratura coesiva.

Adição de um diluente reativo ao sistema I2

Um diluente reativo participa na reação de cura, logo não deixa o sistema por evaporação aquando do processo de secagem. Com o objetivo de compreender se o uso de diluentes reativos tem influência nas propriedades do revestimento foram realizados ensaios com percentagens mássicas diferentes do mesmo diluente.

Na Tabela 4.5 encontram-se as quantidades, em percentagem mássica, de diluente reativo adicionadas ao sistema I2.

Tabela 4. 5: Quantidade, em peso, de diluente reativo presente em cada ensaio

Ensaio	Percentagem mássica
1	2,58%
2	5,13%
3	7,61%
4	10,10%

Os testes realizados foram os mesmos já referidos em capítulos anteriores: estudo do tempo de vida, do tempo de secagem, da dureza pendular de König e da aderência direta no betão.

A Figura 4.4 é uma representação gráfica da viscosidade em função do tempo para os 4 ensaios realizados.

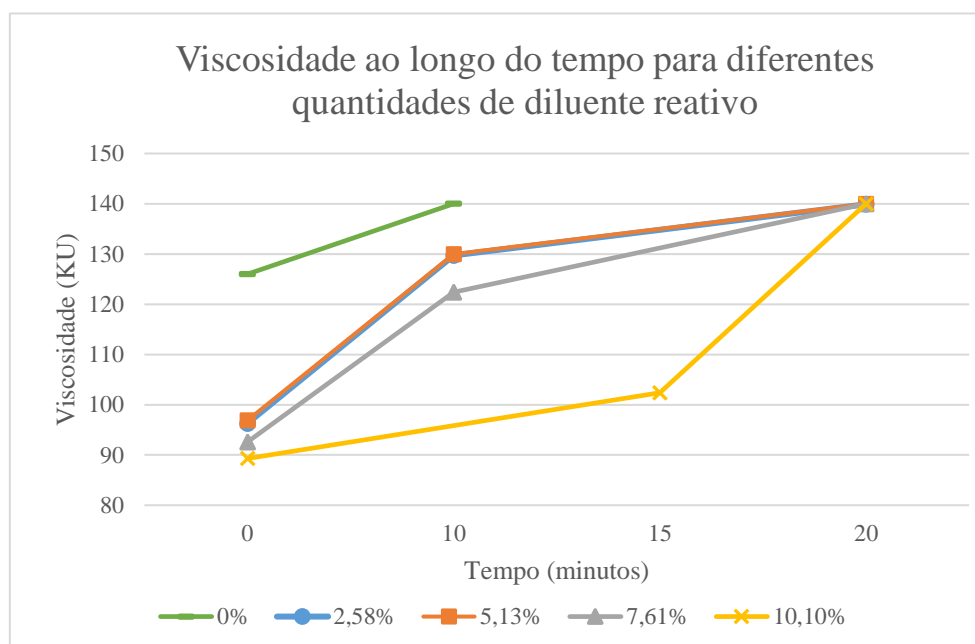


Figura 4. 4: Viscosidade ao longo do tempo para as várias quantidades usadas de diluente reativo

Como é possível verificar a adição do diluente reativo diminui drasticamente a viscosidade inicial do sistema e conseqüentemente aumenta o tempo de vida. No entanto, constata-se ainda que independentemente da quantidade de diluente adicionada se obtém o mesmo tempo de vida de 20 minutos. Da mesma forma, nos 4 ensaios realizados a viscosidade inicial é semelhante, assim sendo, para baixar a viscosidade basta adicionar cerca de 2,5% de diluente.

Relativamente aos tempos de secagem a adição do diluente reativo não provoca diferenças significativas. Em todos os ensaios o revestimento secou totalmente em 30 minutos o que atinge o objetivo previsto.

Na Figura 4.5 encontra-se representada a dureza obtida nas primeiras 24 horas em função da percentagem mássica de diluente reativo.

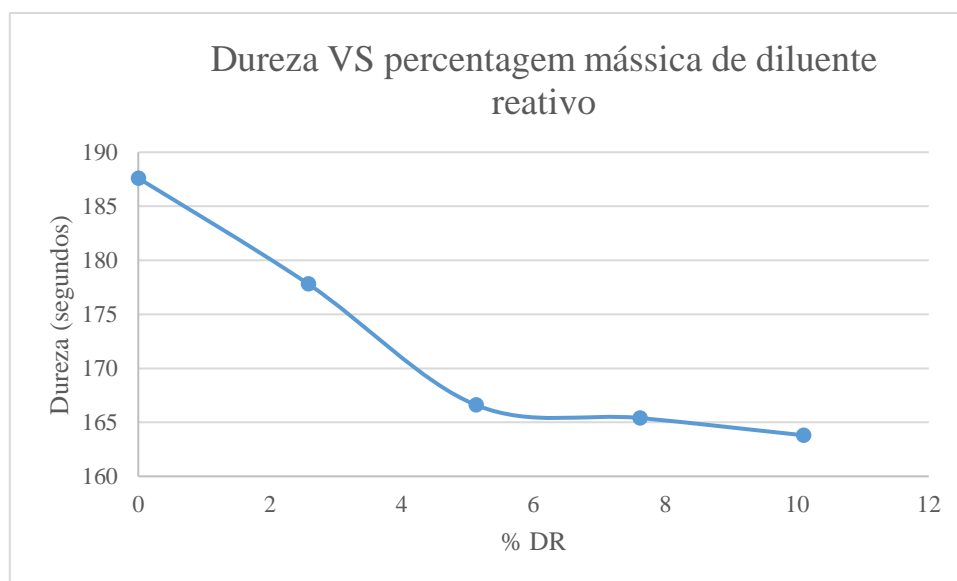


Figura 4. 5: Dureza do revestimento em 24 horas em função da quantidade de diluente reativo presente no sistema

Como é possível verificar, a adição do diluente reativo, ainda que em baixas quantidades, reduz drasticamente a dureza obtida nas primeiras 24 horas e conseqüentemente a dureza final é também inferior. Os resultados obtidos estão dentro do esperado uma vez que o diluente reativo torna a rede mais flexível. Assim sendo, não é aconselhável usar na formulação do revestimento quantidades superiores a 2,5%.

Por último, os resultados obtidos nos testes de *pull-off* para estudar a aderência no betão estão representados na Tabela 4.6.

Tabela 4. 6: Resultados obtidos nos testes de *pull-off* para as diferentes quantidades de diluente reativo

Ensaio	% Diluente Reativo	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
I2	0 %	5,53	100% A
1	2,58 %	5,28	100% A
2	5,13 %	2,86	80% A 20% A/B
3	7,61 %	4,41	100 % A
4	10,10 %	3,66	85% A 15% A/B

Por análise dos resultados obtidos pode dizer-se que a adição de baixas quantidades de diluente reativo, como os 2,58%, não altera significativamente a aderência no betão. No entanto, à medida que se aumenta a quantidade adicionada de diluente reativo o sistema tende a perder aderência de uma forma geral.

Conclui-se assim que o diluente reativo poderá ser uma boa opção para reduzir a viscosidade do sistema, facilitando a sua aplicação, mas apenas em quantidades reduzidas pois piora as propriedades mecânicas do revestimento, nomeadamente a sua dureza final. Ainda assim, esta continua a cumprir com o objetivo da Tabela 4.1.

Estudo da variação da quantidade de endurecedor adicionada ao sistema A1

Em todos os ensaios realizados até esta fase, a razão entre o número de moles de isocianato e o número de moles de amina do poliaspártico era 1. Nesta etapa, o objetivo é variar as quantidades usadas de forma a trabalhar com defeito ou excesso de isocianato. Foram realizados 3 ensaios, sendo que no primeiro a razão referida anteriormente é de 0,87, no segundo ensaio de 1,15 e no terceiro de 1,50.

Em relação ao tempo de vida, já se verificou que com a razão de 1 é de 25 minutos. Com estes ensaios verifica-se que o tempo de vida da resina só é influenciado, aumentando para os 35 minutos, quando a razão é de 1,50. A representação gráfica dos resultados obtidos encontra-se na Figura 4.6.

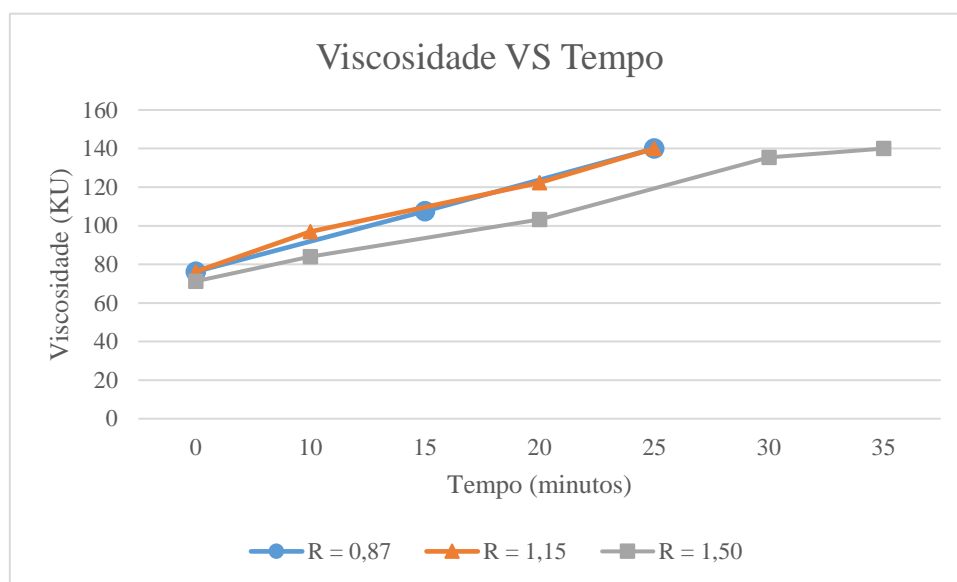


Figura 4. 6: Viscosidade em função do tempo para 3 razões diferentes

Em termos de secagem o produto continua a ser bastante rápido. Independentemente da razão este continua a secar em 30 minutos pelo que não é possível identificar as diferentes etapas de secagem.

A dureza atingida nas primeiras 24 horas é praticamente inalterável, como é possível verificar na Figura 4.7.

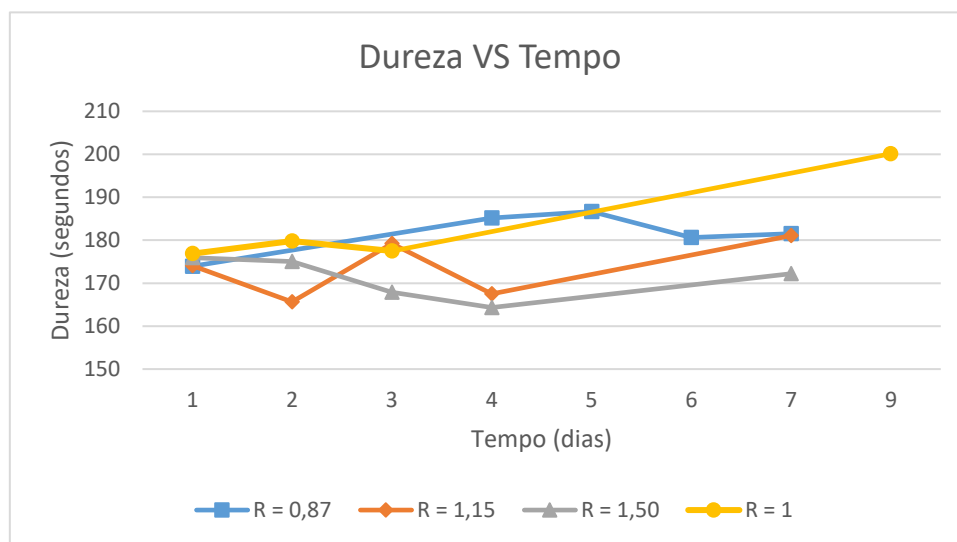


Figura 4. 7: Dureza em função do tempo para diferentes razões

No entanto, o sistema A1 com a razão de 1 atinge um valor de dureza final superior, pelo que é possível concluir que a variação da quantidade de endurecedor adicionada não é benéfica para o desenvolvimento de dureza.

Por último, a aderência direta do revestimento A1 no betão já demonstrou ser fraca pois a fratura obtida foi coesiva, tipo B. Os resultados obtidos para a variação da razão isocianato/amina não influenciam significativamente os resultados obtidos, visto que como é possível observar na Tabela 4.7 a fratura continuou a ser do tipo B.

Tabela 4. 7: Resultados obtidos no teste de *pull-off* para as diferentes razões estudadas

Razão	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
1	5,53	100% B
0,87	5,38	100% B
1,15	5,49	100% B
1,50	4,60	80% A 20% A/B

4.1.2 Sistemas de policarbamidas

Foram testados dois tipos de policarbamidas e os dois tipos de isocianatos já usados nos poliisocianatos. Estudou-se o tempo de vida, o tempo de secagem, a dureza pendular de König, o *back to service time* e a aderência direta no betão. Para perceber o comportamento das policarbamidas, realizaram-se os testes referidos usando o mesmo isocianato, sistemas C1 e C2. Posteriormente à análise dos resultados obtidos concluiu-se que se obtêm melhores resultados com a policarbamida A. Assim, na fase seguinte, testou-se o isocianato 2 com a policarbamida A sendo que no sistema IC3 se adiciona um solvente. No final dos ensaios realizados, concluiu-se que o isocianato 2 contribui de forma mais positiva para os sistemas de policarbamidas. A Tabela 4.8 contém a constituição dos sistemas testados.

Tabela 4. 8: Constituição dos sistemas de policarbamidas

Sistema C1	Policarbamida A	Isocianato 1
Sistema C2	Policarbamida B	Isocianato 1
Sistema IC2	Policarbamida A	Isocianato 2
Sistema IC3	Policarbamida A	Isocianato 2 + Solvente

Estudo do tempo de vida

A Figura 4.8 é uma representação gráfica da viscosidade em função do tempo com o intuito de determinar o tempo que o operador tem para aplicar o revestimento.

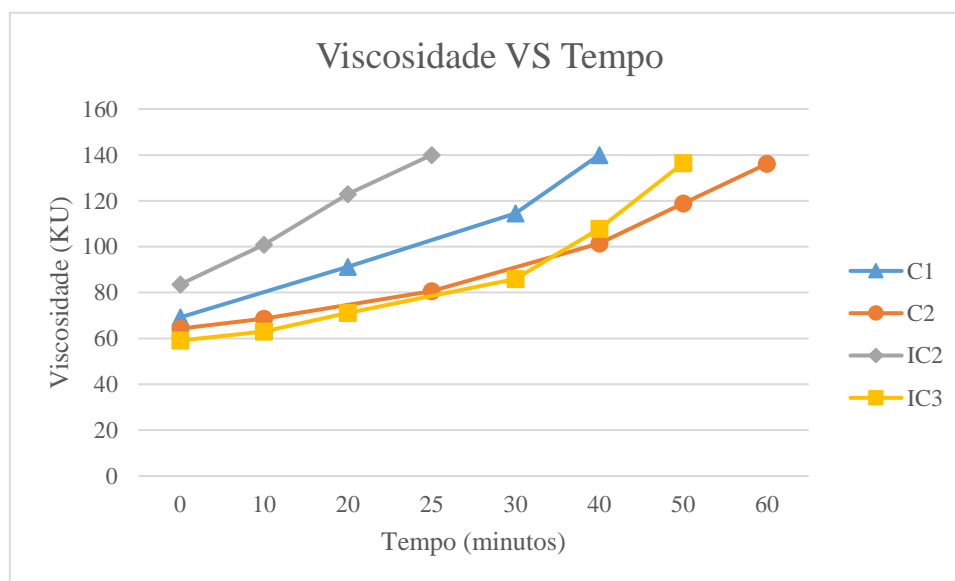


Figura 4. 8: Viscosidade em função do tempo para os sistemas C1, C2, IC2 e IC3

A viscosidade inicial mais alta é a do sistema IC2, mas ainda assim está dentro do intervalo definido na Tabela 4.1. Quanto aos tempos de vida obtidos, foram de 40 e 60 minutos para os sistemas C1 e C2, respectivamente, por isso, apenas C1 está de acordo com os objetivos da Tabela 4.1. O sistema IC2 tem um tempo de vida de apenas 25 minutos, abaixo do objetivo, e o IC3 de 50 minutos, acima do objetivo, o que significa que a presença de solventes aumenta o tempo disponível para realizar a aplicação do revestimento. Neste projeto, sendo o principal objetivo uma cura rápida, podem considerar-se aceitáveis tempos de vida ligeiramente abaixo dos objetivos. Assim, apesar do IC2 possuir um tempo de vida 5 minutos inferior ao objetivo estipulado na Tabela 4.1, continua a ser a melhor opção para este parâmetro.

Estudo do tempo de secagem

Quanto à secagem do produto, não foi possível distinguir as fases da secagem dos sistemas C1 e C2, uma vez que estes secam completamente em 30 minutos. Já em relação aos sistemas IC2 e IC3 apesar dos tempos serem maiores estão dentro do estipulado nos objetivos, como está presente na Tabela 4.9.

Tabela 4. 9: Tempos de secagem dos sistemas IC2 e IC3

Sistema	T2	T3	T4	T5
IC2 (38 µm)	30 min	1h	1h30	2h30
IC2 (76 µm)	30 min	1h	1h30	2h30
IC3 (38 µm)	1h	1h30	2h	3h50
IC3 (76 µm)	1h	1h30	2h10	3h50

Com o sistema IC2 é possível colocar objetos leves por cima do revestimento em apenas 1 hora, T3, e ao fim de 2 horas e 30 minutos a secagem está completa, T5. No caso do sistema IC3, o T3 é 1 hora e 30 minutos e ao fim de 3 horas e 50 minutos este está completamente seco.

Estudo da dureza pendular de König

Na Figura 4.9 encontra-se uma representação gráfica da dureza dos revestimentos ao longo de 7 dias.

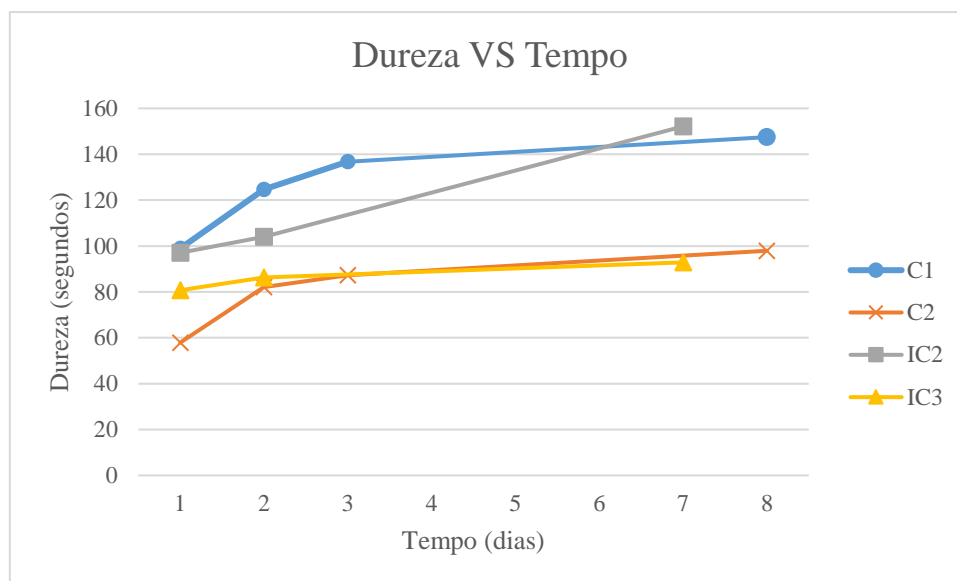


Figura 4. 9: Dureza em função do tempo dos sistemas C1, C2, IC2 e IC3

Quanto ao estudo da dureza pendular, os sistemas C2 e IC3 possuem uma dureza final inferior à pretendida nos objetivos da Tabela 4.1. Já os sistemas C1 e IC2 ultrapassam este objetivo atingindo valores de 147,5 e 152,3 segundos.

Já em relação ao *back to service time*, conclui-se que o sistema C1 possui, em 24 horas, uma dureza pendular de 98,9 o que corresponde a 67% da dureza final. O sistema IC2, atinge para o mesmo tempo um valor 97,07 correspondendo a 64% da dureza final.

Conclui-se assim que dos dois sistemas que possuem uma dureza final dentro dos objetivos nenhum consegue uma cura completa em 24 horas, no entanto o C1 é ligeiramente melhor neste aspeto.

Estudo de aderência no betão

Na Tabela 4.10 estão os resultados obtidos nos testes de aderência realizados no betão.

Tabela 4. 10: Resultados obtidos no teste de *pull-off*

Sistema	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
C1	5,02	100% B
C2	5,76	100% A
IC2	5,38	100% A
IC3	4,35	100% A

Como é possível observar, o sistema C1 é o que possui pior aderência no betão uma vez que sofreu uma fratura coesiva. No entanto, quando se substitui o isocianato 1 pelo isocianato 2, sistema IC2, a adesão melhora obtendo-se assim uma fratura no substrato. Os restantes sistemas, C2 e IC3, também possuem uma boa aderência no betão. Relativamente à taxa média de tensão de tração obtida, todos os sistemas estão acima do mínimo requerido, 2 MPa.

Estudo da variação de quantidade de endurecedor adicionada

À semelhança dos poliaspárticos variou-se, no sistema C1, a quantidade de isocianato adicionada para que a razão entre o número de moles de isocianato e de amina fosse de 0,87, 1,15 e 1,50. Conclui-se que o tempo de vida da mistura diminui de 40 para 30 minutos quando a razão referida anteriormente é de 0,87 ou de 1,15. A secagem só sofre alterações quando a razão é de 1,50. O tempo de secagem final, que anteriormente era de 30 minutos, passou a ser de 2 e 3 horas para as espessuras de 38 e 76 μm , respetivamente. Quanto ao estudo da dureza, os resultados foram positivos apenas quando a razão era de 0,87, uma vez que a dureza em 24 horas aumentou cerca de 11% e a dureza final 9%. Por fim, a aderência direta no betão melhorou. Com a razão de 1 obteve-se uma fratura coesiva e neste caso foram maioritariamente fraturas no substrato com uma taxa de tensão de tração sempre superior a 2 MPa.

Os resultados obtidos nos ensaios aos sistemas de policarbamidas encontram-se no Anexo B.

4.1.3 Sistemas epoxídicos de cura rápida

A resina epoxídica usada nestes ensaios é do tipo Bisfenol A/F e foram testados 3 tipos de endurecedores. O endurecedor 1 é uma poliamina alifática, o endurecedor 2 é uma isoforona diamina e o endurecedor 3 é uma poliamina ciclo alifática modificada.

A constituição dos sistemas é a apresentada na Tabela 4.11.

Tabela 4. 11: Composição dos sistemas epoxídicos de cura rápida

Sistema RE1	Resina epoxídica 1	Amina 1
Sistema RE2	Resina epoxídica 1	Amina 2
Sistema RE3	Resina epoxídica 1	Amina 3

Estudo do tempo de vida

A Figura 4.10 é uma representação gráfica da viscosidade em função do tempo para que seja possível comparar o tempo de vida de cada um dos sistemas.

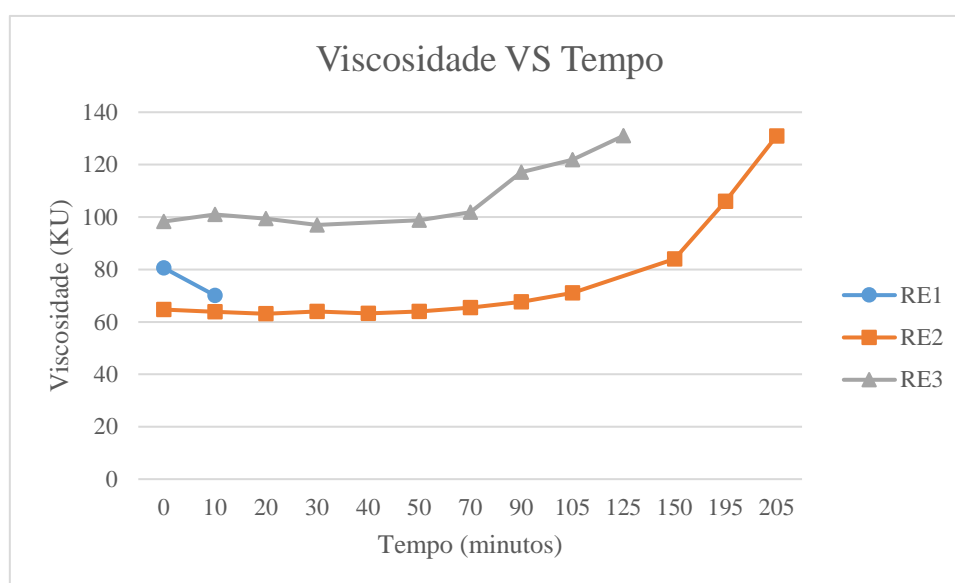


Figura 4. 10: Viscosidade em função do tempo para os três sistemas testados

O sistema RE1 possui uma viscosidade inicial de 80,6 KU que desce ao longo de 10 minutos para 70,1 KU. Isto poderá dever-se ao aumento da temperatura, uma vez que a reação é fortemente exotérmica. Quando a mistura tinha 20 minutos a sua temperatura era de aproximadamente 70°C. Como não é possível realizar medições a temperatura tão elevada já não se efetuou a medição da viscosidade. Os sistemas RE2 e RE3 têm, entre eles, um comportamento semelhante, no entanto, enquanto a viscosidade inicial do RE3 é de 98,3 KU, a do sistema RE2 é de apenas 64,7 KU. Como é possível verificar na Figura 4.10 o tempo de vida é de 2 horas e 5 minutos para o sistema RE3 e de 3 horas e 25 minutos para o RE2. Estes, são muito longos para os objetivos que se pretendem atingir.

Estudo do tempo de secagem

Dos três sistemas, apenas o RE1 realiza a secagem nos tempos previstos nos objetivos do trabalho, como é possível verificar na Tabela 4.12.

Tabela 4. 12: Tempos de secagem para os sistemas RE1, RE2 e RE3

Sistema	T2	T3	T4	T5
RE1 (38 µm)	1h05	2h	4h05	5h50
RE1 (76 µm)	1h	1h50	4h05	5h10
RE2 (38 µm)	3h30	6h20	13h10	15h50
RE2 (76 µm)	3h30	6h20	12h15	16h20
RE3 (38 µm)	1h30	3h	11h50	15h50
RE3 (76 µm)	1h50	5h30	11h05	14h10

O sistema RE1 possui um T3 igual ou inferior a 2 horas e um T5 inferior às 6 horas como definido na Tabela 4.1. Os restantes sistemas têm o T3 superior a 2 horas e T5 superior a 6 horas, não cumprindo com o previsto.

Estudo da dureza pendular de König

Na Figura 4.11 são apresentados os resultados de dureza obtidos ao longo de 7 dias, que permitirão também retirar conclusões à cerca do *back to service time*.

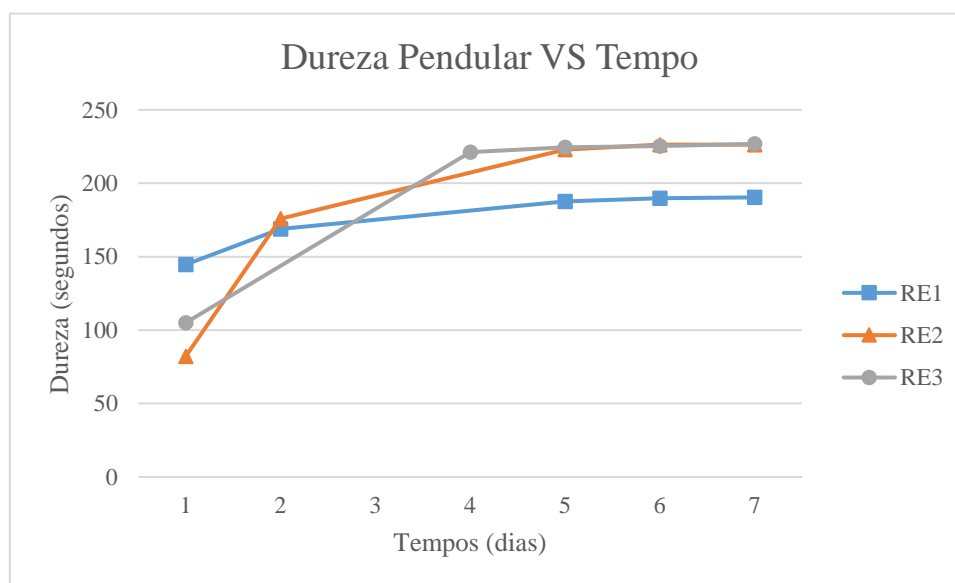


Figura 4. 11: Dureza ao longo de 7 dias para os sistemas RE1, RE2 e RE3

Os sistemas RE2 e RE3 possuem uma dureza final de aproximadamente 226 segundos, no entanto a dureza atingida ao fim de um dia difere em cerca de 22,9 segundos. Na avaliação da percentagem de cura, ou *back to service time* verificou-se que em 24 horas a dureza destes sistemas corresponde a 36% e 46% da sua dureza final, respetivamente. Apesar da dureza do sistema RE1 num dia ser de 144,7 segundos e, por isso, superior à dos restantes sistemas, a sua dureza final acaba por ser inferior, 190,4 segundos. Ainda assim, o sistema tem o grande benefício de possuir uma cura mais rápida uma vez que em 24 horas já atinge 76% do valor da dureza final.

Estudo da aderência direta no betão

Na Tabela 4.13 estão os resultados obtidos nos testes de *pull-off* para os três sistemas epoxídicos de cura rápida.

Tabela 4. 13: Resultados de *pull-off* para RE1, RE2 e RE3

Sistema	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
RE1	6,50	100% A
RE2	5,50	100% A
RE3	3,20	63% A / 37% B

A aderência direta no betão é excelente nos sistemas RE1 e RE2, visto que se obteve fratura 100% no substrato. O sistema RE3 demonstrou ser mais fraco neste fator uma vez que apesar de haver fratura no substrato não foi a 100%.

Estudo da variação da quantidade de endurecedor adicionada

Posteriormente a estes ensaios variou-se, no sistema RE1, a quantidade de endurecedor colocada para que a razão entre o número de moles de amina e número de moles de grupos epoxídicos fosse de 0,87, 1,15 e 1,50.

Com isto, verificou-se que é possível aumentar o tempo de vida para 20 minutos se o sistema for catalisado com defeito de endurecedor. Infelizmente, no estudo do tempo de secagem verificou-se que não é vantajoso alterar a quantidade de endurecedor adicionada para que as razões sejam de 0,87 e 1,15. O tempo final de secagem aumenta para cerca de 12 e 8 horas para essas razões. Quanto à dureza alcançada em apenas 24 horas, esta baixa cerca de 37% se a catalisação for realizada com defeito de endurecedor. Por consequência a dureza final também

reduz cerca de 24%. Quando os sistemas estão com excesso de amina a dureza também reduz, mas de uma forma menos significativa. A aderência direta do revestimento no betão manteve-se bastante positiva, a fratura foi 100% no substrato independentemente da quantidade de endurecedor adicionada. Os valores de taxa de tensão de tração foram todos superiores a 2 MPa.

Os resultados obtidos nos ensaios aos sistemas epoxídicos de cura rápida encontram-se no Anexo C.

4.1.4 Sistemas epoxídicos convencionais

A resina epoxídica utilizada nestes sistemas foi sempre a mesma, no entanto foram testados dois tipos de endurecedores. Inicialmente, estudaram-se os sistemas convencionais sem catalisadores, ou seja, estes continham apenas resina epoxídica e endurecedor de amina. Numa segunda fase juntaram-se catalisadores ao sistema.

Sistemas epoxídicos sem catalisador

Os endurecedores utilizados distinguem-se pela sua reatividade, ou seja, a amina 4 possui baixo amarelecimento, mas possui baixa reatividade e, pelo contrário, a amina 5 amarelece mais rápido, mas tem elevada reatividade. A constituição dos sistemas é a indicada na Tabela 4.14.

Tabela 4. 14: Composição dos sistemas epoxídicos convencionais

Sistema	Resina	Endurecedor
S1	Resina epoxídica 1	Amina 4
S2	Resina epoxídica 1	Amina 5

Quanto ao tempo de vida, como demonstrado na Figura 4.12, o do sistema S1 é de 1h20 e, por isso, elevado quando comparado com o tempo de vida obtido no sistema S2. Estes resultados já eram de esperar uma vez que já era sabido à partida que o endurecedor de amina 4 era menos reativo. O sistema S2 demonstrou nos ensaios um tempo de vida de aproximadamente 20 minutos. No entanto deve salientar-se que não foi possível continuar com as medições do sistema S2 porque devido à reação fortemente exotérmica o sistema atingiu em 20 minutos temperatura superiores a 70 °C. A partir deste momento a reação é tão rápida que em menos de 5 minutos a mistura acabar por solidificar, inviabilizando o produto.

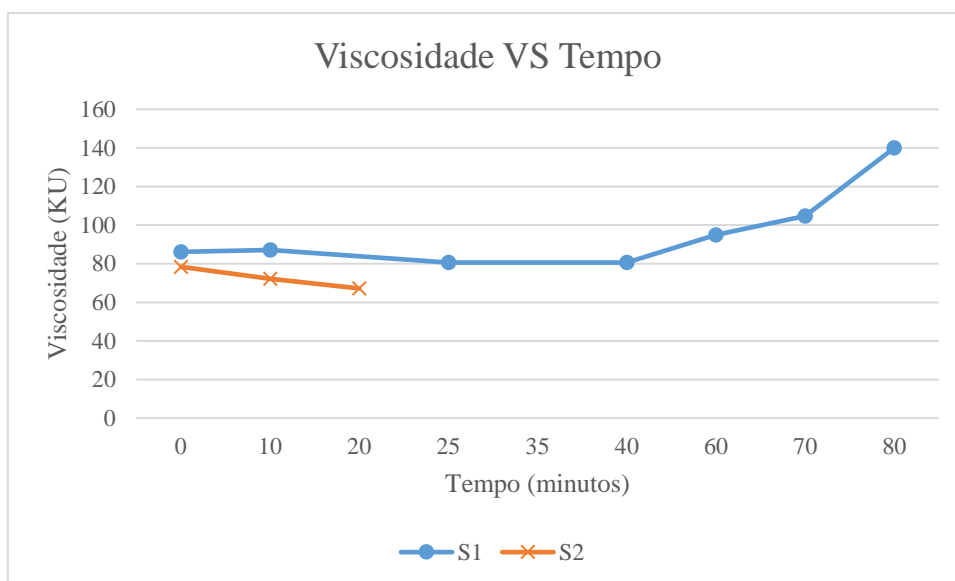


Figura 4. 12: Viscosidade em função do tempo para os sistemas S1 e S2

Relativamente à secagem do revestimento foram obtidos os resultados presentes na Tabela 4.15.

Tabela 4. 15: Etapas de secagem para os sistemas S1 e S2

Sistema	T2	T3	T4	T5
S1 (38 µm)	3h30	7h30	10h45	15h15
S1 (76 µm)	6h15	7h00	13h30	17h30
S2 (38 µm)	3h	6h20	9h50	16h30
S2 (76 µm)	3h	6h20	9h50	16h30

O tempo de vida destes sistemas epoxídicos não é demasiado longo, mas relativamente á secagem os tempos já demonstram mais entraves quando o objetivo é a cura total em 24 horas. O sistema S1 apresenta um T5 de 15 horas e 15 minutos a 17 horas e 30 minutos para a aplicação mais fina e mais espessa respetivamente. O sistema S2, possui na generalidade tempos mais curtos, mas apenas cerca de uma hora pelo que continuam a ser demasiado longos, daí a procura de novos sistemas.

O comportamento dos sistemas em termos de dureza é semelhante como demonstra a Figura 4.13.

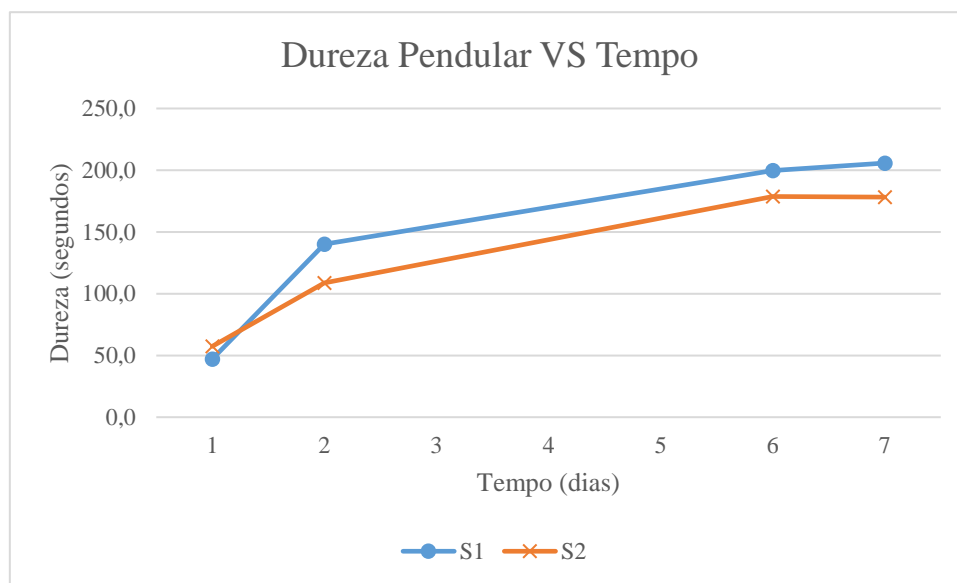


Figura 4. 13: Dureza Pendular em função do tempo para os sistemas S1 e S2

A dureza é uma das propriedades que auxilia na percepção da cura, permitindo avaliar o *back to service time*, do sistema e, como já era esperado, os sistemas não estão totalmente curados em 24 horas. Neste tempo, S1 atinge uma dureza de 47,1 segundos e o S2 um valor de 57,4 segundos. Estes valores correspondem apenas a 23% e 32% das suas durezas finais.

No que diz respeito à aderência direta no betão, ambos os sistemas demonstram ser ótimos, como se verifica na Tabela 4.16.

Tabela 4. 16: Resultados de *pull-off* para os sistemas S1 e S2

Sistema	Taxa média tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
S1	5,80	100% A
S2	5,90	100% A

Os valores adquiridos de taxa de tensão de tração foram de 5,80 para o S1 e 5,90 para o S2. Para além disso, a fratura ocorreu no substrato, sendo por isso, segunda a norma, uma fratura 100% do tipo A.

Estudo da influência da variação da quantidade de endurecedor adicionada em S1

Como já foi referido anteriormente, a amina 4 tem a vantagem de amarelecer menos e, por isso, escolheu-se o sistema S1 para perceber se era possível reduzir o seu tempo de vida. Mais uma

vez, foram realizados estudos com razões de 0,87, 1,15 e 1,50. Conclui-se que quanto maior o excesso de endurecedor maior a reatividade do sistema, porque quando a razão é de 1,15 o tempo de vida do sistema, que era de 1 hora e 20 minutos passa para 1 hora e quando esta razão é de 1,50 este tempo já reduz até aos 30 minutos e, por isso, está dentro do limite da Tabela 4.1.

A variação da quantidade de endurecedor adicionado não fornece benefícios na secagem do revestimento. Aliás, quando o excesso é muito alto o tempo final de secagem ainda aumenta para 20 horas.

Em termos de dureza pendular os resultados também não demonstraram melhorias significativas. A dureza nas primeiras 24 horas tem valores entre 50 e 69 segundos, para além disso a dureza final baixa drasticamente se a razão for de 1,50.

Por último, a aderência no betão permanece boa para o caso em que se catalisa o sistema com defeito de endurecedor, mas quando a razão é superior a 1 esta aderência piora. Nestes casos, as fraturas obtidas podem ser classificadas como 50% A/B e 50% A.

Os resultados obtidos encontram-se no Anexo D.

Sistemas epoxídicos com catalisador

Nesta fase testou-se a adição de dois catalisadores ao sistema S1. Esta adição foi feita em quantidades que variam entre os 5 a 20% sobre a formulação total.

Como se verifica na Figura 4.14, como o catalisador 1 tem uma viscosidade mais baixa, à medida que se aumenta a sua quantidade a viscosidade inicial da mistura diminui.

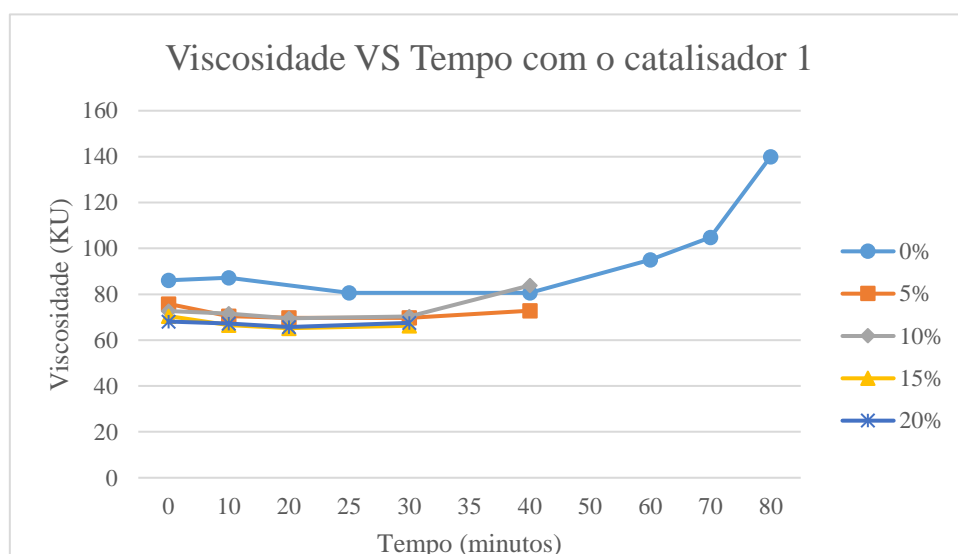


Figura 4. 14: Viscosidade em função do tempo do sistema S1 na presença do catalisador 1.

Como se pode verificar, as medições para o sistema com catalisador não ocorreram até que as misturas atingissem os 140 KU. As reações dos sistemas epoxídicos são fortemente exotérmicas e, na presença do catalisador todos os sistemas atingiram temperaturas extremas que não permitiram continuar as medições. Assim, considerou-se que o tempo de vida era aquele em que se terminaram as medições para cada mistura.

O tempo de vida da mistura é de 40 minutos independentemente da adição de 5 ou 10% de catalisador. O mesmo acontece para a adição de 15% ou 20%, visto que o tempo de vida se mantém em 30 minutos. Assim sendo, só são necessários 5% de catalisador para que o tempo de vida da mistura reduza até estar na gama referida na Tabela 4.1.

Já com o catalisador 2, representado na Figura 4.15, à medida que se aumenta a sua concentração na mistura maior será a viscosidade inicial da mesma visto que este tem uma viscosidade elevada.

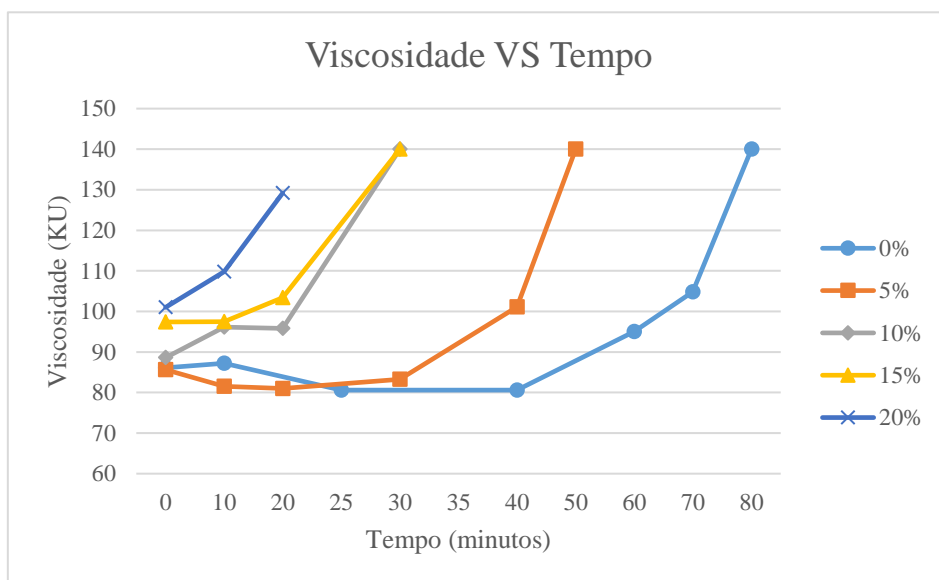


Figura 4. 15: Viscosidade em função do tempo do sistema S1 na presença do catalisador 2.

Neste caso, já são precisos 10% de catalisador para alcançar objetivo de tempo de vida imposto inicialmente na Tabela 4.1. Como é possível observar, os resultados obtidos para uma percentagem de catalisador de 10% e 15% foram os mesmos.

Quanto aos tempos de secagem pode verificar-se na Tabela 4.17 que na presença do catalisador 1 os tempos de secagem aumentaram. Quando S1 não tem catalisador possui um tempo final de secagem que varia entre 15 horas e 15 minutos e as 17 horas e 30 minutos. Com o catalisador

o T5 aumenta para 24 horas, pelo que adicionar catalisador não é benéfico para os tempos de secagem, a não ser com a adição de 20%.

Tabela 4. 17: Etapas de secagem do sistema S1 na presença do catalisador 1

Sistema	T2	T3	T4	T5
S1/ 0% (38 µm)	3h30	7h30	10h45	15h15
S1/ 0% (76 µm)	6h15	7h00	13h30	17h30
5% (38 µm)	6h40	8h50	13h30	24h
5% (76 µm)	6h10	8h30	10h40	24h
10% (38 µm)	6h30	10h30	11h05	24h
10% (76 µm)	6h05	10h30	12h30	24h
15% (38 µm)	8h	10h	12h	24h
15% (76 µm)	7h40	10h20	12h	24h
20% (38 µm)	6h30	8h	10h	13h
20% (76 µm)	6h50	8h15	10h	13h

Quanto maior é a quantidade de catalisador adicionada maior é o tempo de secagem final do revestimento, como se verifica na Tabela 4.18.

Tabela 4. 18: Etapas de secagem para o sistema S1 na presença do catalisador 2

Sistema	T2	T3	T4	T5
S1/ 0% (38 µm)	3h30	7h30	10h45	15h15
S1/ 0% (76 µm)	6h15	7h00	13h30	17h30
5% (38 µm)	3h30	6h15	10h30	17h30
5% (76 µm)	3h	5h30	11h	18h
10% (38 µm)	1h50	3h40	6h10	24h
10% (76 µm)	2h	5h20	5h20	22h15
15% (38 µm)	1h	2h15	2h15	22h15
15% (76 µm)	40min	2h30	2h30	22h15
20% (38 µm)	1h	1h50	2h40	24h
20% (76 µm)	1h10	1h40	2h50	24h

Quanto à dureza, infelizmente o catalisador 1 provoca reduções significativas na dureza do sistema como se verifica na Figura 4.16.

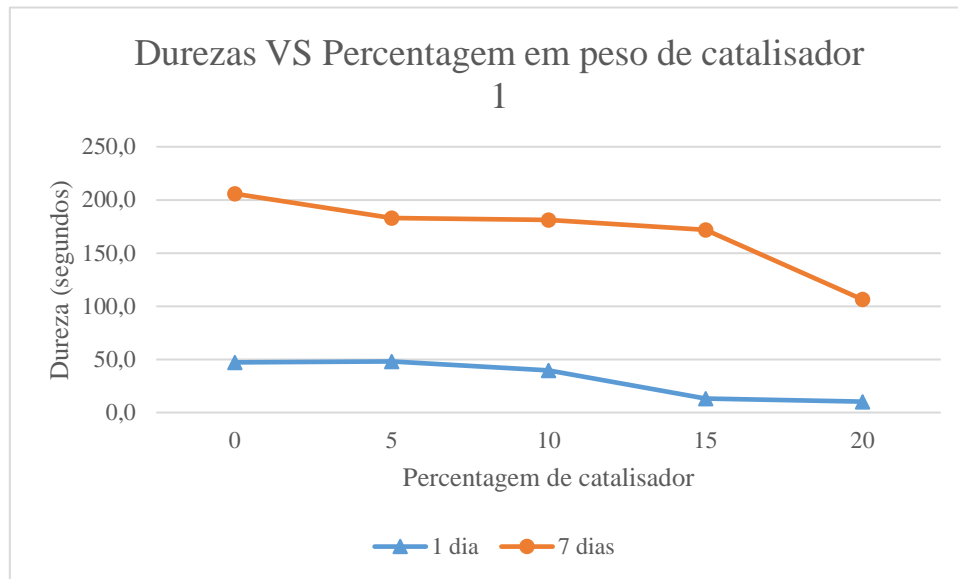


Figura 4. 16: Dureza pendular em função da percentagem de catalisador 1 adicionada para 1 e 7 dias

Contrariamente, como demonstra a Figura 4.17, quanto maior a quantidade adicionada de catalisador 2 maior a dureza atingida pelo revestimento em 24 horas. Comparativamente com o sistema que não tem catalisador, os sistemas aumentam a sua dureza cerca de 34%, 64%, 72% e 74% quando a percentagem de catalisador 2 é de 5%, 10%, 15% e 20%, respetivamente.

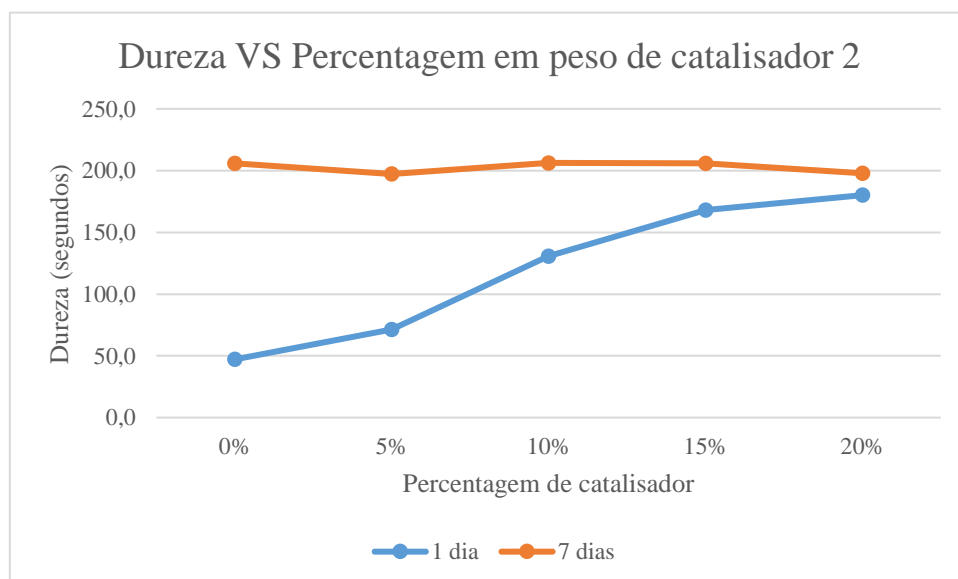


Figura 4. 17: Dureza pendular em função da quantidade de catalisador 2 adicionada para 1 e 7 dias

Por fim, o sistema com catalisador 1 mostra uma má aderência no betão, como se verifica na Tabela 4.19. Apesar da taxa ser sempre superior a 2 MPa, as fraturas foram maioritariamente adesivas.

Tabela 4. 19: Resultados de *pull-off* do sistema S1 na presença do catalisador 1

Sistema	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
5%	5,78	50% A / 50% A/B
10%	4,32	100% A/B
15%	3,44	100% A/B
20%	2,26	100% A/B

Para o catalisador 2, verifica-se na Tabela 4.20, que os resultados foram bastante incoerentes, mas pode concluir-se que a adesão é também inferior na presença deste catalisador.

Tabela 4. 20: Resultados de *pull-off* do sistema S1 na presença do catalisador 2

Sistema	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
5%	4,91	100% A
10%	2,55	52,5% B / 25% A / 22,5% A/B
15%	1,76	25% A / 75% A/B
20%	4,98	80% A / 20% B

Finalizando, mesmo na presença de catalisador estes sistemas epoxídicos não conseguem atingir os resultados dos sistemas de cura rápida. A aderência é mais fraca e os tempos de secagem permanecem demasiado longos.

4.1.5 Sistemas de poliuretano

À semelhança dos sistemas epoxídicos, os sistemas de poliuretano também são muito usados para pavimentos, mas têm também a desvantagem de possuírem um tempo de cura muito longo. Estes sistemas foram estudados com o intuito de obter um termo de comparação com os novos sistemas de cura rápida que se pretendem introduzir no mercado.

Posto isto, nesta fase foram realizados testes a dois sistemas que diferem entre si no isocianato usado (Sistema S3 e S4). Posteriormente, avaliou-se o efeito causado nas propriedades do revestimento quando se aumenta ou diminui a quantidade de isocianato no sistema. Por fim, adicionou-se ainda um catalisador aos sistemas para observar o que este provoca nos tempos de secagem, tempo de vida, dureza, *back to service time* e ainda na aderência direta ao betão.

Sistema S3 na presença e na ausência de catalisador

A Figura 4.18 é uma representação gráfica da viscosidade ao longo do tempo para o sistema S3 com e sem catalisador. Como já era de esperar o sistema S3 (resina acrílica 1 + isocianato 1) demonstrou possuir um tempo de vida de 5 horas. Com a adição de 11% de catalisador 4 é notória a melhoria deste tempo, uma vez que este passa a ser de apenas 30 minutos. Atendendo ao proposto na Tabela 4.1, a adição do catalisador faz com que o sistema esteja dentro do tempo pretendido.

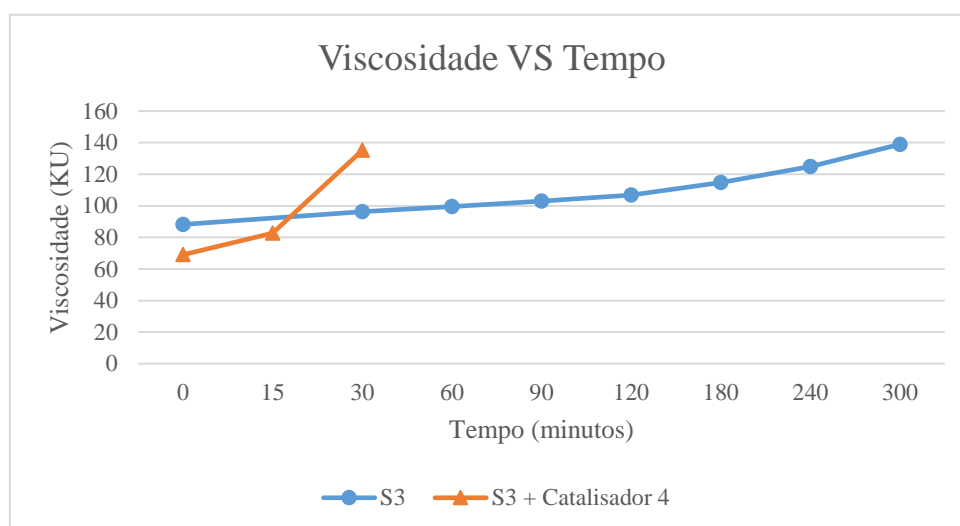


Figura 4. 18: Viscosidade em função do tempo do sistema S3 na presença e ausência de catalisador

Na Tabela 4.21 estão os resultados obtidos na secagem do revestimento com e sem catalisador. Os tempos de secagem são os já conhecidos dos sistemas de poliuretano.

Tabela 4. 21: Etapas de secagem do sistema S3 na presença e ausência de catalisador

Sistema	T2	T3	T4	T5
S3 (38 µm)	T1	3h45	10h50	>24h
S3 (76 µm)	T1	1h50	8h50	>24h
S3 + Catalisador 4 (38 µm)				1h
S3 + Catalisador 4 (76 µm)				

A régua apresentou um ligeiro risco até ao fim e, por isso, considerou-se o tempo final de secagem, T5, superior a 24 horas. O sistema melhora substancialmente na presença de catalisador visto que passa a secar totalmente em 1 hora. Este valor também já está de acordo com o proposto na Tabela 4.1.

A Figura 4.19 é uma representação gráfica da dureza pendular em função do tempo em dias.

A dureza que o sistema é capaz de atingir em 24 horas é superior em 63% na presença do catalisador, mas a dureza final é bastante semelhante. Apesar de se pretender dureza elevadas, é também um objetivo possuir em 24 horas uma cura completa. O sistema S3 tem, neste tempo, 23% da sua dureza final o que significa que a cura está longe de estar completa. Contrariamente, o mesmo sistema na presença do catalisador apresenta, num dia, 76% da sua dureza final.

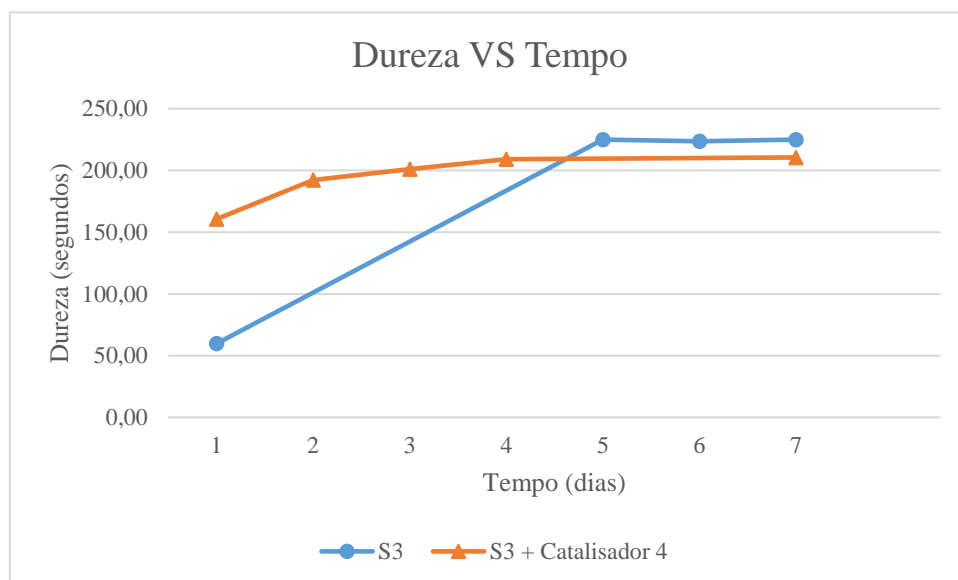


Figura 4. 19: Dureza pendular em função do tempo para o sistema S3 na presença e ausência de catalisador

O sistema, mesmo na presença de catalisador, não é capaz de atingir uma cura completa em 24 horas. No entanto, o valor de dureza final está acima dos 120 segundos propostos na Tabela 4.1.

Como se verifica na Tabela 4.22, neste caso obtém-se melhor comportamento na presença de catalisador.

Tabela 4. 22: Resultados de pull-off do sistema S3 na presença e ausência de catalisador

Sistema	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
S3	5,08	95% A / 5% A/B
S3 com catalisador 4	4,39	100% A

A fratura obtida no sistema sem catalisador foi de 95% substrato (A) e 5% adesiva (A/B) e taxa média de tensão de tração obtida foi superior a 2 MPa, por isso, os resultados são considerados positivos. Na presença de catalisador, poderá considerar-se a aderência ainda melhor, visto que a fratura foi 100% no substrato.

Variação da quantidade de endurecedor adicionada ao sistema S3 sem catalisador

No sistema S3, sem catalisador, variou-se também a quantidade de isocianato colocado para que as razões fossem mais uma vez de 0,87, 1,15 e 1,50. Conclui-se que o tempo de vida diminui 60 minutos quando se trabalha com defeito de isocianato, mas para as razões de 1,15 e 1,50 o tempo de vida aumenta 30 minutos.

A quantidade de isocianato adicionada não teve influência no tempo final de secagem, T5, visto que estes continuaram a ser superiores a 24 horas.

A dureza final do revestimento não é afetada de uma forma significativa quando é alterada a quantidade de isocianato adicionada. Já em relação à dureza que o revestimento é capaz de atingir em 24 horas é notório que na presença de uma grande quantidade de isocianato, como é o caso da razão de 1,50, a dureza é afetada negativamente, decrescendo cerca de 21 segundos.

Quando os teste de *pull-off*, pode concluir-se que a aderência no revestimento piora quando se utilizam maiores quantidades de endurecedor, no entanto para a razão de 0,87 a fração continuou a ser 100% A e, por isso, 100% no substrato.

Os resultados obtidos que permitiram tirar estas conclusões estão no Anexo E.

Sistema S4 na presença e na ausência de catalisador

A Figura 4.20 é a representação gráfica de viscosidade em função do tempo do sistema S4 com e sem catalisador.

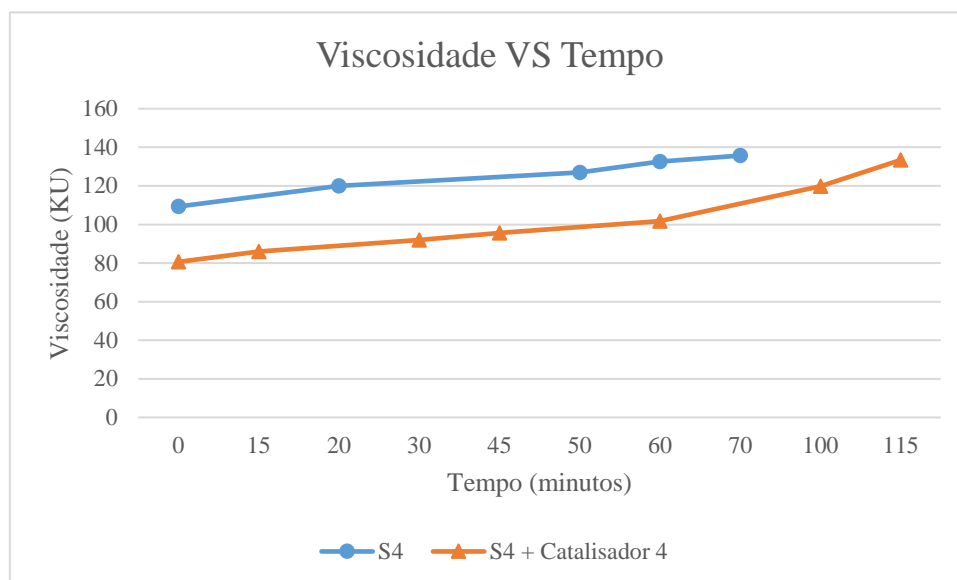


Figura 4. 20: Viscosidade em função do tempo para o sistema S4 na presença e ausência de catalisador

Este sistema possui uma viscosidade inicial de 109,3 KU e, quando se adicionam 11%, em peso, sobre o total, este valor desce para 80,6 o que beneficia a aplicação do produto. Contrariamente ao que era esperado o catalisador aumentou o tempo de vida da mistura passou a ser 115 minutos ao invés de 70 minutos. Tendo em conta que o tempo de vida deveria ser no máximo de 45 minutos o sistema S4 não está dentro dos objetivos mesmo com a adição de catalisador.

Apesar do catalisador provocar um aumento no tempo de vida, este traz o benefício de reduzir os tempos de secagem, como demonstra a Tabela 4.23.

Tabela 4. 23: Etapas de secagem do sistema S4 na presença e ausência de catalisador

Sistema	T2	T3	T4	T5
S4 (38 µm)	T1	2h	2h	11h45
S4 (76 µm)	T1	2h20	2h20	12h
S4 + Catalisador 4 (38 µm)	T1	1h50	1h50	10h
S4 + Catalisador 4 (76 µm)	T1	1h50	2h50	8h

O tempo a partir do qual se podem colocar objetos em cima do revestimento, T3, reduz para 1 hora e 50 minutos o que está dentro do estabelecido nos objetivos. Para além disso, o tempo final de secagem, T5, reduz de cerca de 12 horas para 9 horas. Ainda assim, considera-se este tempo elevado para revestimentos de cura ultrarrápida.

A Figura 4.21 demonstra a dureza pendular em função do tempo do sistema S4 com e sem catalisador.

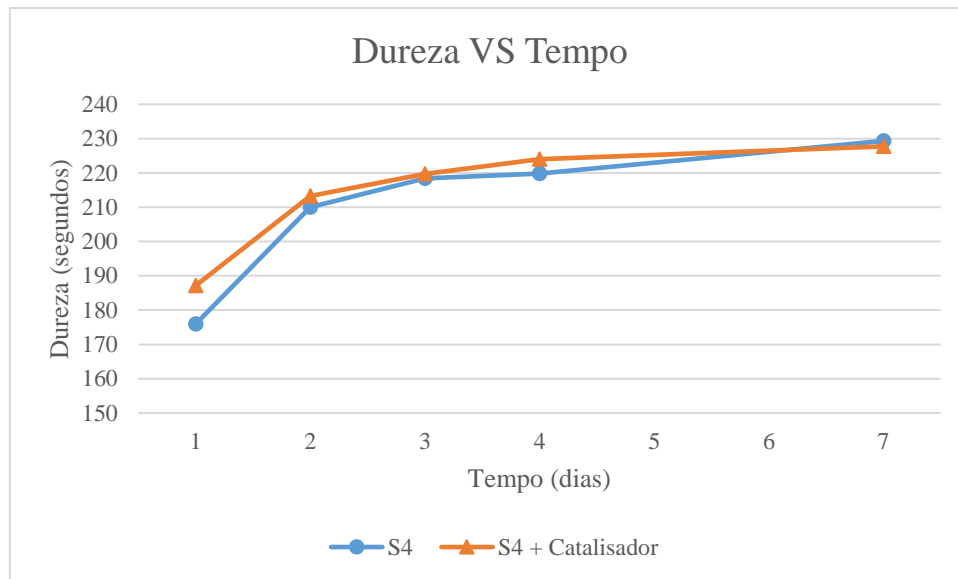


Figura 4. 21: Dureza pendular em função do tempo para o sistema S4 na presença e ausência de catalisador

Nos ensaios realizados no durómetro, o revestimento demonstrou poucas alterações da dureza com o catalisador e conseqüentemente as alterações também não são significativas para o *back to service time*.

A Tabela 4.24 contém os resultados do teste *pull-off* neste sistema.

Tabela 4. 24: Resultados de *pull-off* do sistema S4 na presença e ausência de catalisador

Sistema	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
S4	3,66	100% A/B
S4 com catalisador	1,79	100% A/B

A aderência direta no betão é fraca. Quer na presença quer na ausência de catalisador a fratura obtida foi 100% adesiva (A/B).

4.1.6 Formulação dos brancos

Posteriormente à avaliação dos sistemas previstos, foi formulada uma base branca dos mesmos. Com base nos resultados obtidos nos testes referidos as resinas e endurecedores selecionados para a constituição destas bases estão na Tabela 4.25.

Tabela 4. 25: Composição dos brancos formulados para cada sistema

Sistema	Resina	Endurecedor	Catalisador
S1	Resina Epoxídica 1	Amina 4	
S1 + Catalisador	Resina Epoxídica 1	Amina 4	Catalisador 2
S3	Resina Acrílica 1	Isocianato 1	
S3 + Catalisador	Resina Acrílica 1	Isocianato 1	Catalisador 4
I2	Resina Aspártica A	Isocianato 2	
IC2	Policarbamida A	Isocianato 2	
RE1	Resina Epoxídica 1	Amina 1	

Para além da resina, a base branca tem outros componentes que foram os mesmos em todos os sistemas, mas em quantidades distintas. Assim sendo, a Tabela 4.26 tem a percentagem em peso de cada constituinte usado nas bases brancas (Componente A).

Tabela 4. 26: Composição quantitativa dos brancos formulados para cada sistema

	I2	S1	S1 + catalisador	S3	S3 + catalisador	IC2	RE1
Resina correspondente	59,02	63,30	63,30	68,40	64,32	64,32	66,87
Aditivo dispersante	0,78	0,70	0,70	0,60	0,68	0,68	0,63
Dióxido de titânio	39,00	35,00	35,00	30,00	34,00	34,00	31,50
Aditivo tensioativo	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Aditivo anti espuma	1,00	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80

Posteriormente ao término das bases mediu-se a viscosidade de cada uma delas a $(25 \pm 0,2)$ °C. Em seguida, realizaram-se as aplicações de forma a ser possível proceder aos seguintes testes e comparar os resultados com a Tabela 4.1.

- Medição da viscosidade do KIT (Componente A + Componente B) ao longo do tempo para quantificar qual o tempo de vida do sistema;
- Aplicação em carta de contraste Leneta para se proceder a medição de opacidade, brilho e coordenadas $L^*a^*b^*$;
- Aplicação em régua de secagem;
- Aplicação em placas de vidro para medição de dureza pendular de König;
- Aplicação direta em placas de betão para o teste de *pull-off*;
- Aplicação em placas de alumínio para realização de testes de exposição a lâmpadas UV.

Propriedades gerais

A Tabela 4.27 contém os resultados obtidos relativamente a propriedades gerais como a viscosidade, opacidade, brilho e coordenadas $L^*a^*b^*$.

Tabela 4. 27: Resultados da medição das viscosidade e medições realizadas na carta de contraste para os brancos formulados

	Epoxídico convencional		Poliuretano		Poliaspártico	Policarbamida	Epoxídico cura rápida
	S1	S1 + Cat.	S3	S3 + Cat.	I2	IC2	RE1
Viscosidade A (KU)	99,4	96,9	131,3	141	123,3	94	94,6
Viscosidade inicial (KU)	99,7	124,9	120,7	85,4	117,9	102,4	99,7
Opacidade (%)	92,69	94,08	94,11	92,78	98,76	94,21	Defeito
Brilho 20° (UB)	112	59,2	83,4	72,9	82,5	53,5	
Brilho 60° (UB)	116	88,9	91,1	89,2	92,3	81,5	
Brilho 85° (UB)	99,5	98,4	97,3	98,8	99,3	94,9	
L*	96,56	96,07	96,99	96,83	98,05	97,34	
a*	-0,90	-2,40	-0,72	-0,72	-0,68	-0,71	
b*	1,72	7,51	1,00	0,94	1,73	1,28	

- Viscosidade

Estes revestimentos são, normalmente, aplicados a rolo e, para que esta tarefa seja facilitada, a viscosidade ideal do *Kit* (base branca com o endurecedor) deverá estar entre os 80 e 90 KU, tal como definido no Tabela 4.1.

O catalisador usado para o sistema S1 possui uma viscosidade elevada, pelo que ao ser adicionado ao sistema em grandes quantidades a viscosidade do *Kit* aumenta consideravelmente como se pode verificar na Tabela 4.27. Com esta viscosidade inicial a aplicação torna-se complicada para o operador. Na ausência do catalisador, a viscosidade do sistema é de 99,7 KU e, apesar de estar 9,7 KU acima do limite ideal ainda é possível aplicar o revestimento com alguma facilidade. Assim sendo, em termos de viscosidade de aplicação a melhor escolha seria o sistema sem catalisador.

No caso dos sistemas de poliuretano acontece exatamente o contrário, como se constata na Tabela 4.27, a adição do catalisador diminui a viscosidade de aplicação cerca de 29%. Concluiu-se assim que relativamente à viscosidade de aplicação é preferível o sistema na presença do catalisador.

O sistema poliaspártico possui uma viscosidade inicial de 117,9 KU e, por isso, bastante elevada para a aplicação, ainda que não seja impossível. Para além disso concluiu-se nos testes com diluente reativo que poderá ser possível baixar a viscosidade com apenas 2,58% deste diluente.

O sistema de polycarbamidas é relativamente melhor que o poliaspártico neste aspeto, uma vez que a viscosidade de aplicação é de 102,4 KU.

Por último, a base branca do sistema epoxídico de cura rápida tem, à semelhança do sistema S1, uma viscosidade de aplicação de 99,7 KU.

- **Opacidade**

A opacidade é uma propriedade dada em percentagem e, nestas bases formuladas está sempre acima dos 90%. Estes resultados já eram de esperar, uma vez que na formulação das bases coloca-se, em peso, cerca 30 a 35% de dióxido de titânio para garantir que os revestimentos vão possuir uma boa opacidade.

O sistema RE1, após secagem, gerou um defeito de enrugamento como está na Figura 4.22, pelo que não se procederam a medições de opacidade, brilho, coordenadas $L^*a^*b^*$ e dureza pendular.

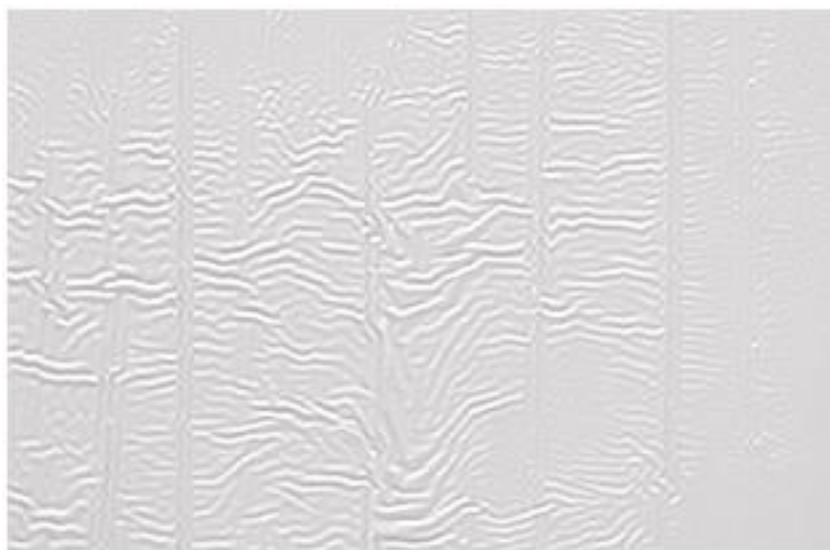


Figura 4. 22: Defeito de superfície, enrugamento

- **Brilho**

Segundo a norma ISO 2813, a geometria de 60° pode ser usada para todos os revestimentos, no entanto as geometrias de 20° e 85° poderão ser as mais adequadas quando os revestimentos são alto brilho ou mate, respetivamente. Quando o valor obtido na geometria de 60° é superior a 70 UB a geometria de 20° é a mais adequada. Se o valor obtido na geometria de 60° já for inferior a 10 UB a geometria mais adequada para o revestimento em causa é a de 85°.

Por observação da Tabela 4.27 pode concluir-se que todos os brilhos obtidos na geometria de 60° são superiores a 70 UB, então a geometria que se deve ter em conta para caracterizar o revestimento é a de 20° e, por isso, à partida os brancos formulados poderão ser caracterizados como alto brilho. No entanto, os revestimentos dos sistemas S1 com catalisador e IC2 possuem brilhos de aproximadamente 50, valor considerado baixo para o proposto na Tabela 4.1. Assim sendo, em termos de brilho estes dois sistemas não seriam a melhor opção, dado que se pretende um revestimento brilhante.

- **Coordenadas L*a*b***

Na mesma carta de contraste em que é medida a opacidade e brilho medem-se ainda as coordenadas L*a*b*. No trabalho em questão a coordenada que tem mais importância é a b* por traduzir o amarelecimento do revestimento. Quanto mais positivo for o valor da coordenada b* mais amarelo é o revestimento. Como é possível observar na Tabela 4.27, na sua maioria estes valores situam-se entre 0 e 2, mas o sistema epoxídico S1 com catalisador tem um valor de 7,51. Este resultado já era algo esperado uma vez que o catalisador usado possui um tom bastante amarelado, para além disso, após aplicação é perceptível a olho nu que este sistema possui um tom mais amarelo do que os restantes.

Secagem

A Tabela 4.28 contém os resultados do tempo de vida e da secagem de cada revestimento.

Tabela 4. 28: Tempo de vida e etapas de secagem para os brancos formulados

	Epóxi convencional		Poliuretano		Poliaspártico	Policarbamida	Epóxi cura rápida
	S1	S1 + Cat.	S3	S3 + Cat.	I2	IC2	RE1
Tempo de vida	1h10	20 min	45 min	20 min	10 min	10 min	25 min
T2 (38 µm)	30 min		T1				15 min
T2 (76 µm)	30 min		T1				30 min
T3 (38 µm)	7h45		3h15				1h50
T3 (76 µm)	8h30		1h				1h30
T4 (38 µm)	12h40		5h30				4h
T4 (76 µm)	10h15		3h				3h30
T5 (38 µm)	16h30	30 min	15h45	30 min	30 min	30 min	
T5 (76 µm)	16h40		15h45				

- Tempo de vida

Como já era de esperar o sistema epoxídico convencional, S1, e o de poliuretano, S3, possuem os tempos de vida mais longos e, é exatamente devido a isso que se pretendem introduzir novos sistemas mais rápidos e ao mesmo tempo com boas propriedades. No entanto, estes sistemas na presença de um catalisador demonstram um tempo de vida de apenas 20 minutos. Infelizmente como já foi referido anteriormente a adição do catalisador causa perdas de brilho e aumento da viscosidade no caso do sistema epoxídico. No sistema de poliuretano há também uma ligeira diminuição no brilho.

Os novos sistemas poliaspárticos e de policarbamidas são demasiado rápidos, possuindo um tempo de vida de apenas 10 minutos. O sistema RE1 tem um tempo de vida dentro do intervalo pretendido, mas como já foi referido este tem a grande desvantagem de gerar um defeito de superfície durante a sua secagem.

- Tempos de secagem

Como já era de esperar foram obtidos tempos de secagem extremamente longos para os sistemas que são atualmente os mais utilizados. Na presença de catalisador os sistemas S1 e S3 reduzem o seu tempo de secagem final, T5 de quase 17 horas para 30 minutos e de cerca de 16 horas também para 30 minutos, respetivamente. Como a secagem se dá de uma forma tão rápida não é possível identificar nas réguaas todas as fases da secagem dos revestimentos.

Como também já era de esperar, a secagem dos sistemas I2 e IC2 foi bastante rápida, 30 minutos. Já quanto ao sistema RE1, era também esperado que a secagem fosse rápida, até devido ao nome do próprio sistema, contudo apenas cerca de 1 hora e 30 minutos depois da aplicação se podem colocar objetos leves em cima. Infelizmente, devido ao efeito gerado não se verificou o T5 não sendo possível concluir à cerca do tempo que o revestimento demora a secar totalmente.

Dureza pendular de König

A dureza pendular é uma das propriedades considerada mais importante para compreender se a cura do revestimento está completa em 24 horas, como é o principal objetivo do trabalho. É sabido que a cura dos revestimentos epoxídicos e de poliuretano utilizados nos dias de hoje está completa ao fim de 7 dias e, por isso, a dureza destes revestimentos foi medida diariamente ao longo de uma semana. A Tabela 4.29 possui o valor de dureza medida no primeiro e último dia de todos os brancos formulados. Contém um outro dado que representa a percentagem da dureza inicial relativamente à final que permite tirar conclusões à cerca do *back to service time*.

Tabela 4. 29: Dureza pendular atingida em 24 horas e ao fim de 7 dias para os brancos formulados

	Epóxi convencional		Poliuretano		Poliaspártico	Policarbamida	Epóxi cura rápida
	S1	S1 + Cat.	S3	S3 + Cat.	I2	IC2	RE1
24h	42,9	187	50,9	110,6	113,9	100,5	60,9
%	25%	95%	25%	67%	78%	76%	
Final	173,9	197,9	201,1	165,2	145,6	132,3	

O sistema RE1 gerou um defeito durante a sua secagem que estava a provocar valores inconsistentes na medição da dureza o que acaba por não ser representativo. Como já é sabido

os sistemas convencionais epoxídicos e de poliuretano têm uma cura muito longa. Os valores de dureza obtidos para estes sistemas em 24 horas são 42,9 e 50,9 segundos, o que corresponde apenas a 25% da dureza que os sistemas conseguem alcançar ao fim de 7 dias. Com a adição do catalisador no sistema de poliuretano esta percentagem aumentou para os 67%, mas, ainda assim, não atinge os valores que os novos sistemas conseguem adquirir. O sistema epoxídico com catalisador melhora substancialmente a sua cura visto que em 24 horas atinge 95% da sua dureza final. O sistema I2, atinge já em 24 horas uma dureza de 113,9 segundos o que corresponde a 78% do valor de dureza final de 145,6 segundos. A policarbamida é idêntica ao poliaspártico neste aspeto. Se se tiver em conta apenas a dureza a melhor opção seria o sistema S1 com catalisador.

Aderência direta no betão

Estes testes foram realizados apenas com a aplicação do revestimento na placa de betão e, por isso, é chamada aderência direta, ou seja, não há aplicação de um primário, por exemplo. Num teste de *pull-off*, o ideal é que a fratura seja pelo substrato, porque isto significa que o revestimento consegue ser mais resistente à tração do que o betão quando é a força é aplicada.

Tabela 4. 30: Resultados dos testes de *pull-off* nos brancos formulados

	Epóxi convencional		Poliuretano		Poliaspártico	Policarbamida	Epóxi cura rápida
	S1	S1 + Cat.	S3	S3 + Cat.	I2	IC2	RE1
Taxa média de tensão de tração (MPa)	2,85	4,33	4,61	3,28	5,93	5,18	5,15
Tipo de fratura	85% A 15% A/B	95% A 2,5% A/B 2,5% B	90% A 10% A/B	100% A/B	100% A	100% A	100% A

Como já foi mencionado anteriormente o valor de tensão de tração obtida no teste de *pull-off* deve ser pelo menos 2 MPa e, como se encontra representado na Tabela 4.30, todos os sistemas apresentaram uma taxa superior a este valor. Salientar ainda que de todos estes, o sistema poliaspártico apresentou o valor mais alto de 5,93 MPa e tem ainda a vantagem da fratura ter sido 100% no substrato. Posteriormente a este, podem mencionar-se também como bons

sistemas quanto à aderência o IC2 e RE1. Os sistemas de poliuretano e epoxídico convencionais com ou sem catalisador demonstram ter um desempenho inferior aos sistemas já referidos. Assim sendo, conclui-se que relativamente à aderência direta no betão o sistema com melhor desempenho é o I2.

Teste de exposição/envelhecimento

Os testes de exposição são realizados com o intuito de compreender como um determinado revestimento se vai comportar em condições exteriores. Na Tabela 4.31 está a evolução do valor obtido no eixo b* para os brancos formulados.

Tabela 4. 31: Resultados dos testes de envelhecimento nas tintas de base branca

Brancos	b* inicial	b* final	Variação do b*
S1	-0,35	15,75	16,1
S1 + catalisador	6,06	Não resistiu	
S3	0,42	1,21	0,79
S3 + catalisador	-0,63	0	0,63
I2	0,19	0,94	0,75
IC2	0,13	0,44	0,31
RE1	3,11	18,51	15,4

Como já foi referido noutras partes do trabalho, o eixo b* é importante por demonstrar o amarelecimento do revestimento, neste caso, quando exposto a cerca de 1200 horas a ciclos intercalados de luz ultravioleta e condensação.

Pode concluir-se que os revestimentos epoxídicos e, portanto, os sistemas S1, S1 + catalisador e RE1 são os que amarelecem significativamente. Por esse motivo, não é usual serem recomendados para utilizar no exterior ou próximo de zonas com entradas de luz. A Figura 4.23 demonstra as 3 placas que estiveram submetidas à exposição.

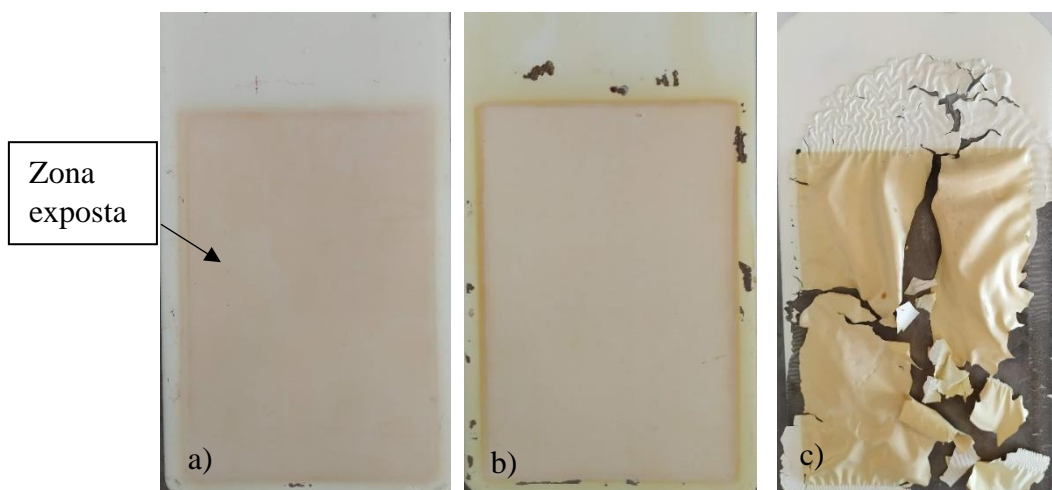


Figura 4. 23: Imagens das placas dos sistemas a) S1, b) RE1 e c) S1 + catalisador ao fim de 1200 horas de exposição

Dos restantes sistemas, o de polycarbamidas é o que tem melhor resultados, visto que tem um Db^* menor. Ainda assim os outros sistemas continuam a possuir um bom comportamento quando submetidos a este teste. Como se pode verificar na Figura 4.24 a diferença entre a zona exposta e a não exposta é praticamente indetetável.

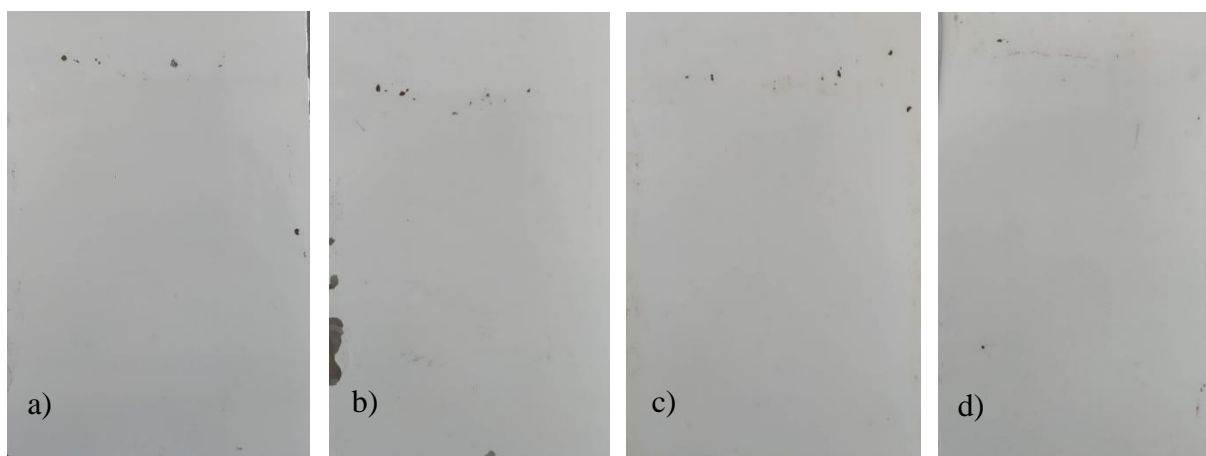


Figura 4. 24: Imagens das placas dos sistemas a) S3, b) S3 + catalisador, c) IC2 e d) I2 ao fim de 1200 horas de exposição

4.1.7 Comparação de sistemas

O sistema epoxídico com catalisador tem um tempo de secagem bastante curto, mas a presença do catalisador provocou perda de brilho e ainda provocou um grande amarelecimento no revestimento. Para além disso, como se verificou o revestimento não suportou a exposição à luz ultravioleta pelo que é um fator de exclusão imediato. Já em relação ao sistema de poliuretano com o catalisador a sua única desvantagem é a cura não estar completa num dia. O sistema de polycarbamida, IC2 tem uma cura mais rápida, mas tem também a desvantagem de ter um brilho de apenas 53,5 para a geometria de 20° . O sistema de epoxídico de cura rápida

formou um defeito pelo que é excluído de imediato visto que os restantes não possuíram qualquer problema de superfície. Por último, o sistema poliaspártico não possui nenhum fator que o torne uma exclusão. A única característica menos positiva é a percentagem de dureza em 24 horas ser 78% da final, ainda assim, é sistema que possui esta percentagem mais alta. Posto isto, para a continuação da formulação deste novo revestimento o sistema poliaspártico foi o selecionado.

4.2 Desenvolvimento da tinta branca do sistema poliaspártico

Os revestimentos brancos referidos no subcapítulo 4.1.6 não possuem qualquer tipo de carga, no entanto, para reduzir o custo do produto nesta fase do trabalho foi introduzida uma carga. Como se pode observar na Tabela 4.27 a viscosidade de aplicação do sistema é de 117,9 KU e, como esta não é a ideal para uma aplicação a rolo. Foram estudados dois aditivos dispersantes para verificar qual deles tinha maior capacidade para reduzir a viscosidade e consequentemente melhorar a dispersão dos pigmentos e cargas. Posteriormente, realizaram-se ensaios para aumentar o tempo de vida pelo menos para os 30 minutos. De seguida, foram corrigidos problemas de sedimentação, viscosidade e dureza do revestimento. Por último aprovaram-se as bases tintométricas para uma proporção resina/endurecedor de 2,7:2,3 em volume. Lamentavelmente surgiu o aparecimento de crateras aquando da aplicação da base com corante preto na carta de contraste, problema que foi também resolvido.

4.2.1 Estudo da influência do aditivo dispersante na viscosidade

A Figura 4.25 é a representação gráfica da viscosidade medida em função da quantidade de aditivo adicionada, em percentagem.

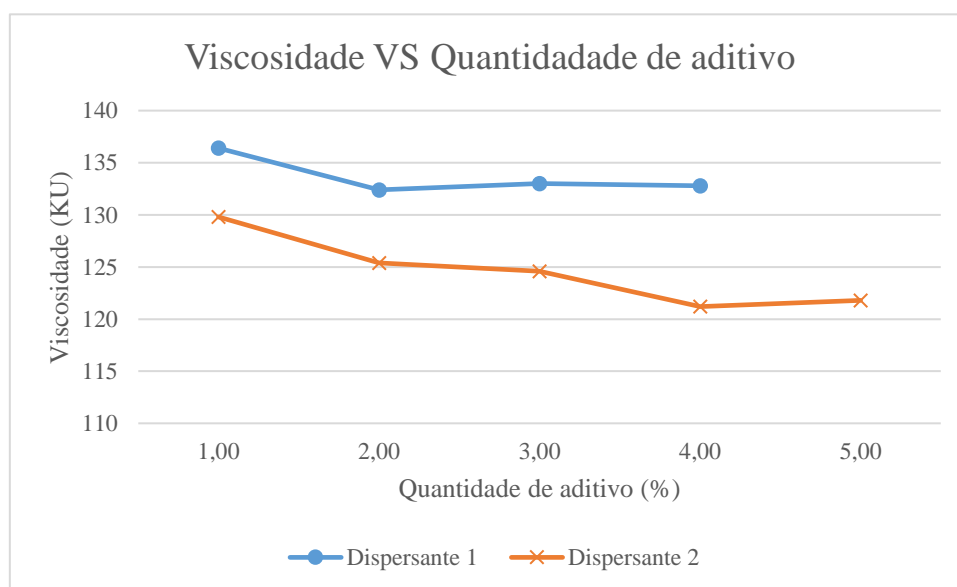


Figura 4. 25: Viscosidade em função da quantidade de aditivo adicionada

Como é possível observar, com apenas 1% de aditivo dispersante sobre cargas e pigmentos, a viscosidade é menor cerca de 7 KU para dispersante 2. No caso do aditivo 1 a viscosidade só baixa até à adição de 2% de dispersante e depois tende a manter-se constante num valor de aproximadamente 133 KU, por isso dá-se apenas uma redução de viscosidade de 4 KU. Quanto ao aditivo 2 a viscosidade estabiliza num valor de 122 KU apenas quando a quantidade deste é de 4%, havendo uma redução de 8,6 KU.

Posteriormente, cada umas das formulações foi aplicada com uma espessura de 100 µm numa carta de contraste. As opacidades eram idênticas, no entanto a força corante obtida para o aditivo 1 foi de 56,52 e de 66,61 para o aditivo 2. Se a força corante é mais baixa, significa que o revestimento está mais claro pelo que o titânio dispersou melhor com o aditivo 1. Para além disso, os valores de brilho obtidos para o aditivo 1 também foram ligeiramente superiores.

Assim sendo, apesar do aditivo 2 ter uma maior capacidade para reduzir a viscosidade, este afeta o revestimento noutras propriedades, pelo que se prosseguiu o trabalho com o aditivo 1.

4.2.2 Aumento do tempo de vida

Quando é realizada a catalisação do branco já com o aditivo dispersante selecionado anteriormente, o tempo de vida da mistura é de apenas 5 minutos. Este deve estar situado entre, pelo menos, os 30 e 45 minutos, por isso, para aumentá-lo foram realizados ensaios que consistiram em:

Hipótese 1 - Adicionar diferentes quantidades da resina aspártica B

Como se concluiu no subcapítulo 4.1.1, a resina aspártica B possui um tempo de vida mais longo, por isso, realizou-se um ensaio com 95% de resina aspártica A e 5% de resina aspártica B. No entanto, o tempo de vida manteve-se nos 5 minutos. O ensaio seguinte continha na formulação do branco 80% de resina aspártica A e 20% de resina aspártica B e o tempo de vida aumentou somente para 10 minutos. Isto significa que para que seja possível aumentar o tempo de vida da mistura em mais 20 minutos seriam necessárias quantidades significativas da resina B. Porém, foi também demonstrado que o sistema com a resina aspártica B possui uma dureza de 87,2 segundos em 24 horas, 40% da sua dureza final. Posto isto, como a adição excessiva desta resina poderia causar um retardamento na cura passou-se para a hipótese 2.

Hipótese 2 - Realizar a catalisação com uma mistura de isocianatos, sendo um deles menos reativo

Neste caso a base branca contém apenas a resina aspártica A, mas a catalisação é feita com dois isocianatos. Para além do isocianato 2, juntou-se a este um menos reativo que poderia tornar a reação mais lenta. No ensaio usou-se 30% do isocianato 2 e 70% do isocianato menos reativo para realizar a catalisação numa proporção resina/endurecedor de 2:1, em peso, e o tempo de vida aumentou para aproximadamente 15 minutos. Ainda assim, o tempo continua a ser curto para o estabelecido nos objetivos iniciais, por isso, prosseguiu-se para a hipótese 3.

Hipótese 3 - Adicionar um absorvedor de humidade

A água está presente, em pequenas quantidades, nas cargas, pigmentos, solventes, entre outros compostos que se adicionam ao sistema, e os isocianatos reagem com esta humidade. A reação origina CO₂, que para além de provocar uma expansão da espuma, aumenta também a velocidade da reação. Por esse motivo, adicionou-se à formulação um adsorvedor de humidade cujo conteúdo em sólidos é de 50% e os restantes são óleo de ricínio. Como este aditivo adsorveu as moléculas de água foi possível aumentar o tempo de vida da mistura para cerca de 20 minutos que já é aceitável para que o operador consiga realizar a aplicação, ainda que fora do estabelecido nos objetivos da Tabela 4.1.

4.2.3 Correção da sedimentação

Verificou-se no recipiente que continha a tinta, alguma sedimentação num tempo inferior a 24 horas. Esta, pode dever-se à presença das cargas e pigmentos, visto que estes são produtos em pó. Isto significa que o produto não tem estrutura para suportar as cargas, por isso, foi adicionado um composto à base de sílica que dá estrutura ao produto. Este vai permitir que quando o produto estiver parado se comporte mais como um sólido evitando a sedimentação. Contrariamente, quando se provocar agitação ao produto a tinta passa a ter um comportamento mais fluido facilitando a sua aplicação.

4.2.4 Melhoria da viscosidade

Quanto mais cargas forem adicionadas ao sistema maior é a sua viscosidade. Posteriormente à resolução do problema da sedimentação a viscosidade da base branca era de 125,5 KU. Sendo este um valor muito elevado para a aplicação a rolo, colocou-se na formulação cerca de 2,5% de diluente reativo dado que já se tinha sido confirmado nos testes iniciais às resinas que este reduzia a viscosidade. Porém, não foram obtidos os mesmos resultados no branco. Neste ensaio o diluente reativo só reduziu a viscosidade para 120 KU, o que significa que este pode não ter

reagido com a resina devido à presença de todos os outros componentes na formulação. Não se adicionou em maiores quantidades visto que já é sabido que o diluente reativo irá retirar propriedades mecânicas ao revestimento, principalmente dureza. Ainda que a viscosidade estivesse elevada realizou-se uma aplicação no vidro para medir a dureza do revestimento. Em 24 horas o revestimento tinha apenas uma dureza pendular de 70,5 segundos, metade da que tinha a primeira tinta branca formulada. Em 7 dias a dureza aumentou somente para cerca de 90 segundos. Portanto, estes valores tinham de ser melhorados.

4.2.5 Aumento da dureza do revestimento

Hipótese 1 – Substituição dos isocianatos sem solventes pelo isocianato 1, com solventes

Até então, a catalisação estava a ser realizada com o isocianato 2 e com o isocianato menos reativo. Nesta fase optou-se por substituí-los com o intuito de compreender se a adição de solvente iria aumentar a dureza pendular nesta nova formulação. De facto, a dureza atingida em 24 horas aumentou de 70 para 93 segundos, o que representa um incremento de 32%. Ainda assim, não se considera que este aumento seja significativo por isso prosseguiu-se para a segunda opção, retirar as cargas.

Hipótese 2 – Retiras as cargas do sistema

As cargas servem principalmente para reduzir custos e, neste caso, poderiam estar a causar entraves no desenvolvimento da dureza. Com isto, realizou-se um ensaio sem cargas ficando a tinta apenas com resina, aditivos e pigmento. A catalisação foi realizada com o isocianato 1, ou seja, com solventes e os resultados foram promissores. A dureza atingida em 24 horas foi de 117,60 segundos o que corresponde a 72% da dureza ao fim de 7 dias de 163 segundos. Para além dos valores de dureza já estarem de acordo com o pretendido, a percentagem referida também demonstra que o sistema cura com alguma rapidez. Referir ainda que, como foram retiradas as cargas a viscosidade de aplicação reduziu para 73 KU pelo que já não há necessidade de a tentar corrigir.

4.2.6 Aprovação das bases M e TR para uma proporção de resina/endurecedor em peso

Tenciona-se que o cliente tenha a possibilidade de escolher a cor que pretende dentro de um determinado catálogo de cores, logo o produto não vai ser vendido apenas em branco. A melhor forma para que tal seja possível é introduzir o produto num sistema tintométrico de afinação de cores já existente. Com isto, o produto é afinado na cor pretendida num equipamento de afinação disponível nos pontos de venda da Barbot. Para que a afinação funcione corretamente terão que ser formuladas as bases tintométricas, que são o produto poliaspártico já adaptado

para receber os corantes do sistema. É possível adaptar o produto a um sistema tintométrico que funciona em peso, bases M e TR, ou um sistema tintométrico que funcione em volume, bases P e TR. A base TR pode ser a mesma para ambos os sistemas. O valor da proporção resina/endurecedor será diferente consoante seja calculado em volume ou em peso para a utilização do sistema tintométrico em volume ou em peso. A diferença entre cada base é essencialmente a quantidade de dióxido de titânio adicionada. A base P (branca) contém cerca de 20%, a base M (intermédia) contém cerca de 8% e, por último, a base TR (transparente) não possui pigmentos. A problemática das bases tintométricas prende-se em provar a compatibilidade com os corantes e se existe variação nas propriedades dos produtos dependendo das cores.

Até agora os ensaios foram realizados em base M e ficou aprovada a que se referiu na hipótese 2 do subcapítulo 4.2.5.

Posteriormente, realizaram-se os mesmos ensaios em base TR, ou seja, primeiramente testou-se a base TR com cargas e a catalisação foi realizada já com o isocianato 1, com solventes. Como já era de esperar, a dureza obtida em 24 horas foi de apenas 64 segundos e ao fim de 7 dias foi de 142 segundos. Como na base M, a remoção das cargas foi benéfica para a dureza do sistema optou-se por removê-las também na base TR e os resultados foram bastante satisfatórios. Em apenas 1 dia a dureza do revestimento foi de 162 segundos o que representa uma melhoria de 72%. Ao fim de 7 dias a dureza tinha um valor de 178 segundos. Visto que a viscosidade de aplicação não era alta, 70,3 KU e que o tempo de vida era de 25 minutos deu-se por aprovada esta base TR.

4.2.7 Aprovação das bases TR e P para uma proporção de resina/endurecedor em volume

Em todos os ensaios realizados até esta fase a catalisação era feita de 2:1 em peso, ou seja, por cada 200 gramas de base juntam-se 100 gramas de endurecedor. Por questões de praticidade, a catalisação é realizada várias em vezes em proporção volumétrica, por isso, foram realizados ensaios para aprovar a catalisação também desta forma. As bases foram aprovadas com uma catalisação em volume numa proporção de 2,7:2,3.

A base TR manteve a sua viscosidade de aplicação num valor adequado de 75 KU e os valores de dureza permaneceram positivos também. Em 24 horas o sistema tinha uma dureza de 166 segundos o que corresponde a 92% da dureza final de 179 segundos. Significa isto, que o sistema está praticamente curado em apenas 1 dia como era pretendido. A base TR foi aprovada com a proporção resina/endurecedor em volume de 2,7 para 2,3.

Foi formulada também uma base P e catalisada da mesma forma que a TR. A viscosidade de aplicação era de 76,6 KU. A dureza foi de 167 segundos em 24 horas, cerca de 97% do valor final de 173 segundos, pelo que o sistema está praticamente curado num dia. A base P foi também aprovada.

4.2.8 Substituição do adsorvedor de humidade de pasta por pó

Como já foi referido no subcapítulo 4.2.2 o adsorvedor de humidade que está presente na formulação contém 50% de óleo de ricínio o que poderá amarelecer o revestimento a longo prazo. Com o intuito de estudar este facto realizaram-se 2 formulações sendo que uma tinha o adsorvedor em pasta e a outra em pó, ou seja, sem óleo de ricínio. Posteriormente foram aplicadas numa placa de alumínio e colocadas no equipamento QUV para perceber qual dos produtos iria amarelecer mais quando exposto a luz UV. Ainda que a diferença seja mínima, ao fim de 716 horas, comprava-se o esperado como se verifica na Tabela 4.32

Tabela 4. 32: Resultados dos testes de envelhecimento para a formulação com adsorvedor de humidade em pó e em pasta

Absorvedor	b* inicial	b* final	Varição do b*
Pasta	0,13	0,35	0,22
Pó	0,13	0,32	0,19

4.2.9 Eliminação do defeito de superfície

Aquando da aplicação do revestimento nas cartas de contraste surgia o aparecimento de algumas crateras como demonstra a Figura 4.26.



Figura 4. 26: Defeito de superfície, crateras

Com o propósito de identificar o que estava a causar este defeito de superfície realizaram-se os seguintes ensaios:

Hipótese 1 – Pasta de moagem

A pasta de moagem é constituída apenas pela resina poliaspártica, pelo aditivo dispersante, pelo pigmento e pelo adsorvedor de humidade em pó.

Produziu-se então a pasta de moagem e depois de realizada a aplicação não surgiram quaisquer crateras. Assumiu-se então que não era nenhum dos compostos mencionados anteriormente que estava a causar este defeito pelo que se passou para a fase seguinte.

Hipótese 2 – Adição dos restantes aditivos (nivelantes e anti espuma)

À pasta de moagem juntaram-se os restantes aditivos e surgiram crateras na aplicação realizada. Concluiu-se que o defeito de superfície surge devido a um dos aditivos adicionados. Com a finalidade de perceber qual destes era o responsável realizou-se uma formulação sem o aditivo que facilita o nivelamento do revestimento. Não surgiram crateras na aplicação e, visto que não se pretende, por enquanto, produzir o revestimento autonivelante retirou-se por completo este aditivo e o defeito de superfície ficou resolvido.

4.3 Acabamento do sistema poliaspártico

Como se obtiveram melhores resultados com o sistema em volume, nesta fase serão realizadas cores do catálogo RAL na base P e base TR para verificar se existe algum tipo de incompatibilidade dos pigmentos com a resina.

4.3.1 Produção das cores em base P

Após a execução das 10 cores seleccionadas do catálogo RAL estas foram aplicadas numa carta de contraste. Posteriormente foi efetuado o teste de *rub-out* com a intenção de verificar a existência de incompatibilidades com os corantes ou má dispersão do dióxido de titânio.

A Figura 4.27 demonstra os resultados obtidos em 2 cores.

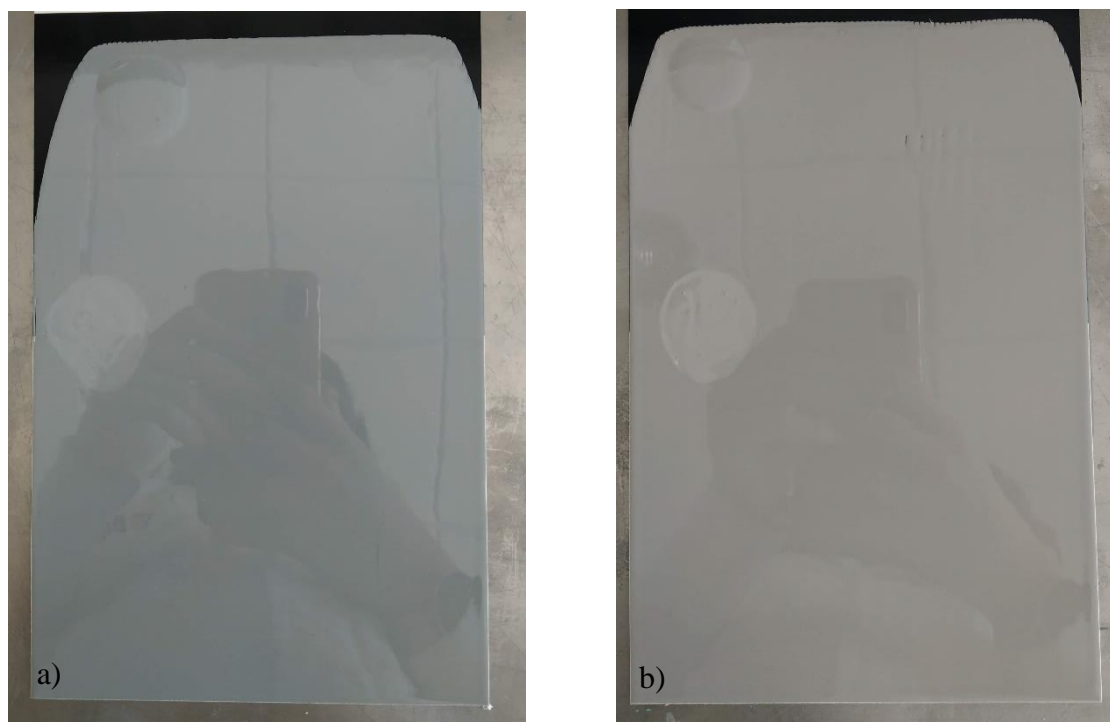


Figura 4. 27: Resultados do *rub-out* das cores a) RAL 7001 e b) RAL 7004

Como é possível verificar, as cores têm *rub-out* o que significa que pode haver problemas de flutuação ou floculação. Neste caso, as zonas que sofreram fricção estão mais claras o que indica que poderá haver uma floculação do pigmento branco. O dióxido de titânio poderia não estar a dispersar bem por isso realizaram-se os ensaios descritos abaixo.

Diminuição ou eliminação do *rub-out*

Hipótese 1 – Moagem com esferas

Como a obtenção de *rub-out* poderia estar relacionada com uma má dispersão do pigmento adicionaram-se esferas de vidro na fase do fabrico da pasta de moagem. Concluída a base, fez-se a cor de controlo que consiste em juntar a 200 mL da base P, 10 g de corante preto. Posteriormente, aplicou-se na carta de contraste e realizou-se o teste de *rub-out*. No entanto, não se obtiveram melhorias como é possível observar na Figura 4.28.



Figura 4. 28: Resultados do *rub-out* na cor de controlo

Hipótese 2 – Adição de outros aditivos

Antes de adicionar novos aditivos foi testada a formulação anterior com maior quantidade do aditivo dispersante, mas ainda assim existia *rub-out*.

Nesta etapa foi estudado o comportamento de 4 aditivos com a base formulada na hipótese 1 da seguinte forma:

1. Retirar 300 g da base e colocar, com agitação, 1% de substância ativa do agente dispersante;
2. Deixar dispersar entre 5 e 10 minutos;
3. Fazer a cor de controlo e aplicar;
4. Fazer o teste de *rub-out*.

Na Tabela 4.33 está uma breve descrição dos produtos testados.

Tabela 4. 33: Descrição dos produtos utilizados para diminuir *rub-out*

Aditivo	Descrição
A	Aditivo molhante e dispersante para revestimentos à base de solvente e concentrados de pigmentos.
B	Aditivo de compatibilidade para melhorar a aceitação dos corantes universais em tintas à base de solvente.
C	Caracterizado por ser um excelente molhante e dispersante de pigmentos. Previne também a sedimentação.
D	Metoxipropanol

Visto que a melhor moagem do titânio não levou a melhorias dos resultados optou-se por testar novos aditivos dispersantes A e C e, ainda assim, o *rub-out* continuou, Figura 4.29.

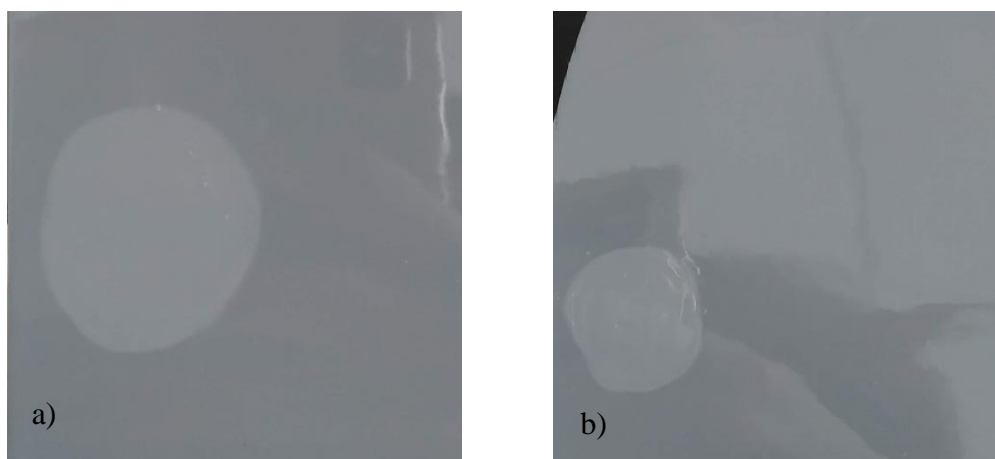


Figura 4. 29: *Rub-out* para as formulações com aditivo a) A e b) C

Por outro lado, o problema poderia estar na compatibilização do corante com a resina, por isso, procedeu-se a um ensaio com o aditivo B. Os resultados continuaram a não ser positivos, porque como demonstra a Figura 4.30 o *rub-out* persistiu.



Figura 4. 30: *Rub-out* para a formulação com o aditivo B

Os solventes, por vezes, ajudam na compatibilização dos corantes em sistemas já existentes na Barbot, por isso, adicionou-se o D. A aplicação demonstrou a existência de *rub-out* mais uma vez como comprova a Figura 4.31.



Figura 4. 31: *Rub-out* para a formulação com o aditivo D

Como não foi possível resolver este entrave desta forma continuou-se para a hipótese3.

Hipótese 3 – Testar aditivos dispersantes e anti floculantes

Já que os agentes dispersantes não geraram alterações optou-se por estudar 2 agentes que para além de auxiliarem na dispersão do pigmento, evitam que este volte a agregar.

A Tabela 4.34 possui uma breve descrição de ambos.

Tabela 4. 34: Descrição dos aditivos anti floculantes utilizados para diminuir o *rub-out*

Aditivo	Descrição
E	Adequado para sistemas de média a baixa polaridade
F	Adequado para sistemas de média a nenhuma polaridade

Estes aditivos foram colocados também sob agitação, na quantidade aconselhada pelo fornecedor. Procedeu-se à aplicação da cor de controlo na carta de contraste e o *rub-out* persistiu como se pode verificar na Figura 4.32.

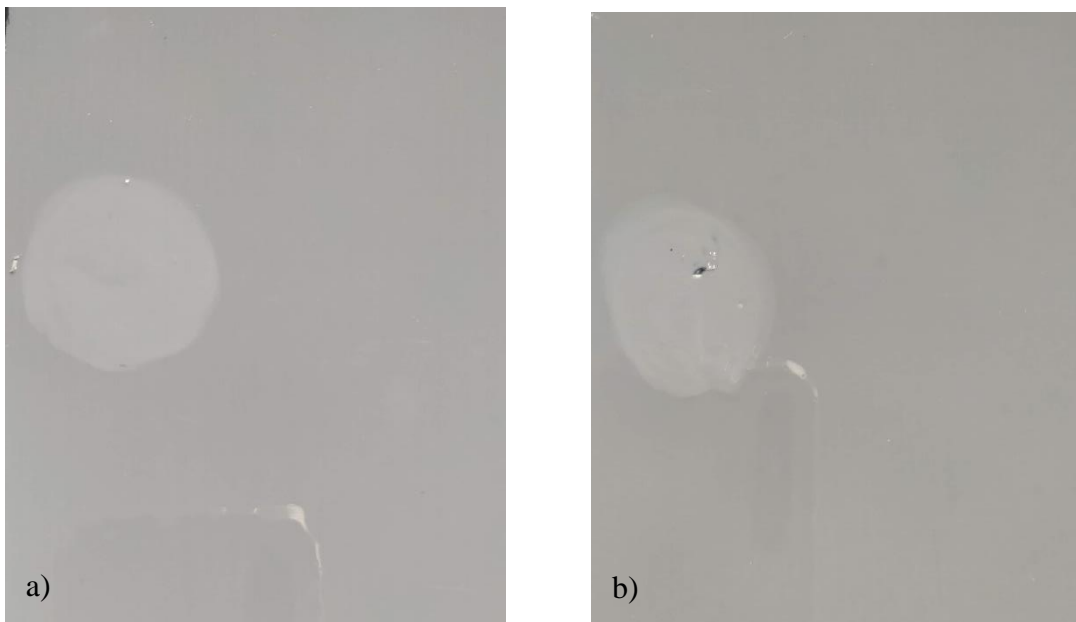


Figura 4. 32: Resultados do *rub-out* para os aditivos a) E e b) F

Hipótese 4 – Testar novos aditivos molhantes e dispersantes

Decidiu-se testar ainda mais 3 aditivos, sendo que todos eles têm a função de melhorar a molhabilidade e dispersão do pigmento. A Tabela 4.35 contém uma curta descrição de cada um destes.

Tabela 4. 35: Descrição dos aditivos G, H e I usados para reduzir o *rub-out*

Aditivo	Descrição
G	Aditivo molhante e dispersante apropriado para pigmentos inorgânicos. É adequado para tintas com solventes e atua também como compatibilizante de corantes.
H	Aditivo molhante e dispersante indicado para dispersar pigmentos em solvente de baixa polaridade.
I	Aditivo dispersante de alto peso molecular designado para dispersar e estabilizar essencialmente pigmentos orgânicos, no entanto, poderá ser usado com inorgânicos também.

Com os aditivos G e H os resultados mantiveram-se idênticos aos anteriormente apresentados. É possível observar na Figura 4.33 que continua a existir *rub-out* na carta de contraste onde foram aplicadas as formulações com estes aditivos.

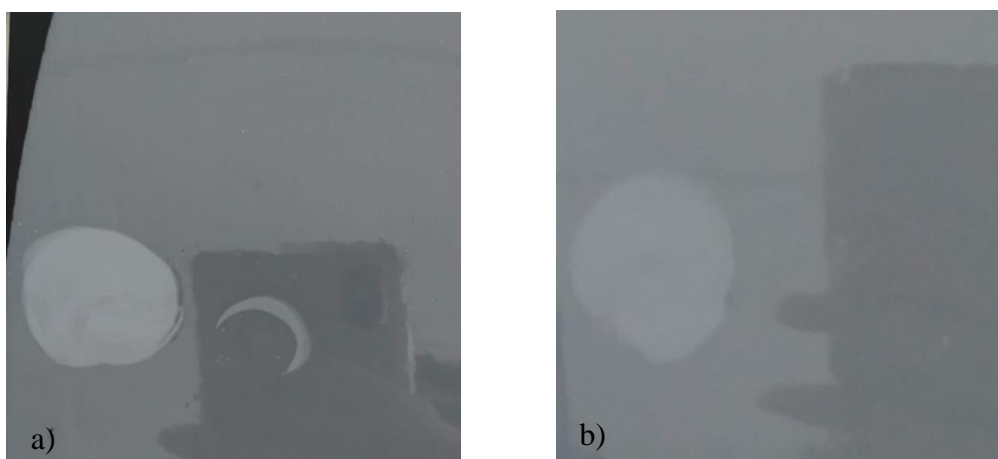


Figura 4. 33: Resultados de *rub-out* para os aditivos a) H e b) G

Felizmente, como se vê na Figura 4.34, com o aditivo I foi possível observar melhorias. Apesar do *rub-out* não ter desaparecido completamente este diminui substancialmente pelo que se deu por resolvida esta dificuldade.



Figura 4. 34: Resultados de *rub-out* com o aditivo I

Com o problema de *rub-out* resolvido procedeu-se à adequação do produto de base P ao sistema tintométrico.

Todos estes sistemas possuem um produto como base mãe que servirá de comparação para o produto que se pretende adequar.

Para realizar a comparação dos produtos foram realizados os seguintes passos:

1. Produzir a cor de controlo (200 mL de base + 10 g de corante preto) para o produto mãe e para o produto poliaspártico;
2. Aplicar ambos os produtos a uma espessura de 150 μm numa carta de contraste;
3. Quando os produtos estiverem secos, efetuar as medições no espectrofotómetro.

Aquando da comparação da cor da amostra com o controlo, o software indicou uma força corante de 164,89, ou seja, muito elevado tendo em conta que este valor deverá ser aproximadamente 100 para que as cores estejam semelhantes. Posto isto, calculou-se a quantidade de pigmento que deveria ser colocada para que fosse possível ajustar a força corante da seguinte forma:

$$m_{\text{corante}} = \frac{100 * 10}{164,89} \cong 6 \text{ g}$$

Significa isto que ao invés de se realizar a cor de controlo com 10 g deveriam adicionar-se apenas 6 g para que o produto poliaspártico se pareça com produto mãe do sistema tintométrico.

Voltou a produzir-se a cor de controlo, desta vez com 6 g. A força corante deu 102,79 e o DE* deu 2,61. Este último parâmetro deve estar o mais próximo de zero possível, mas por vezes não

é possível ajustar dessa forma visto que simples alterações na resina ou no dióxido de titânio provocam diferença na cor.

Assim sendo, o fator corante para o produto poliaspártico é 0,6. Quer dizer que para produzir a mesma cor em poliaspártico e em produto mãe, deve multiplicar-se a massa dos corantes que se usaria no produto mãe por 0,6 para se obter a massa para o produto poliaspártico.

Por exemplo, para produzir 1 litro de uma determinada cor são precisas as quantidades referidas na Tabela 4.36.

Tabela 4. 36: Quantidades de corante para produzir uma determinada cor no produto mãe do sistema tintométrico selecionado

Corante	m corante para o produto mãe (g)	Fator corante
Amarelo	9,03	0,6
Laranja	19,83	0,6
Roxo	0,50	0,6

Assim sendo, a massa de corante laranja para o produto poliaspártico é dada por:

$$m_{\text{produto poliaspártico}} = 19,83 \times 0,6 = 11,90 \text{ g}$$

O produto poliaspártico encontra-se agora adequado a um dos sistemas tintométricos disponíveis na Barbot. O passo seguinte será fazer a sua caracterização para posteriormente se poder lançar o produto.

4.3.2 Formulação de cores em base TR

Foram produzidas 10 cores de base TR do catálogo RAL com o objetivo de verificar também a existência de alguma incompatibilidade dos corantes. No entanto, nesta fase a base TR já foi produzida com o aditivo I para evitar problemas idênticos aos gerados na base P. Após a aplicação das 10 cores e realização do teste não se verificou *rub-out* em nenhuma delas, como se poder verificar no Anexo F.

4.4 Caracterização do produto

Foi feita a caracterização do produto aspártico, ou seja, o estudo das suas propriedades. Foi realizada ainda uma comparação com os produtos de tecnologias diferentes que são atualmente utilizados para o mesmo tipo de aplicações, mas que não são de cura rápida. Salientar ainda que para esta comparação foi utilizada a base P de cada um dos produtos.

Os produtos utilizados para esta comparação foram:

1. Revestimento poliuretano de dois componentes de base acrílica, cujo endurecedor é um isocianato alifático;
2. Revestimento epoxídico de dois componentes baseado em bisfenol A, cujo endurecedor é uma amina ciclo alifática.

4.4.1 Propriedades gerais

Neste subcapítulo irão apresentar-se os resultados da viscosidade, opacidade, brilho e, por fim, das coordenadas $L^*a^*b^*$.

Viscosidade

Foram efetuadas medições de viscosidade ao componente A (base), ao componente B (endurecedor) e à mistura de ambos (KIT). Aquele fator que deve atrair mais atenção é a viscosidade da mistura por ser, no fundo, a viscosidade de aplicação.

Por observação da Tabela 4.37 pode observar-se que apenas o sistema epoxídico possui uma viscosidade elevada para cada componente, o que faz com que a viscosidade da mistura também vá ser elevada.

Tabela 4. 37: Viscosidade do componente A, B e da mistura para os três sistemas

Sistema	Viscosidade componente A (KU)	Viscosidade componente B (KU)	Viscosidade KIT (KU)
Poliaspártico	92,5	60,6	71,4
Poliuretano	70	<20	64
Epoxídico	105	125	109,9

É possível constatar que o poliaspártico se encontra com uma viscosidade de aplicação ligeiramente abaixo do pretendido conforme a Tabela 4.1. No entanto, este valor é aceitável porque como a viscosidade aumenta rapidamente, não será desvantajoso que o sistema inicie com este parâmetro mais baixo. Contrariamente, ainda que não seja impossível, a aplicação a rolo com o sistema epoxídico será mais complicada devido à sua elevada viscosidade.

Opacidade e brilho

Todas as aplicações foram realizadas a 150 μm e secas a uma temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ e $(50 \pm 5)\%$ de humidade relativa.

Os resultados decorrentes das medições de opacidade e brilho nas 3 geometrias estão na Tabela 4.38.

Tabela 4. 38: Valores de opacidade e brilho nas três geometrias

Sistema	Opacidade	Brilho 20°	Brilho 60°	Brilho 85°
Poliaspártico	90,74	85,7	93,3	99,7
Poliuretano	93,81	95,2	99,7	98,7
Epoxídico	90,90	11,7	51	64,5

Por observação da Tabela 4.38, repara-se que a opacidade não é algo preocupante, visto que todos os produtos têm uma opacidade superior a 90.

Relativamente ao brilho, o sistema epoxídico é propositadamente acetinado pelo que a comparação irá realizar-se apenas entre os outros sistemas. O sistema de poliuretano possui um brilho de 95,2 para a geometria de 20°, como é pretendido e o poliaspártico tem um brilho de 85,7 que continua a ser considerado satisfatório para o objetivo proposto na Tabela 4.1.

Coordenadas L*a*b*

A principal razão para realizar esta medição é a coordenada L* para se perceber se a nossa base está efetivamente clara e a coordenada b* visto que não se pretende que a base branca já seja inicialmente muito amarelada.

Os valores das coordenadas do espaço de cor estão na Tabela 4.39.

Tabela 4. 39: Coordenadas L*a*b*

Sistema	L*	a*	b*
Poliaspártico	96,63	-0,85	1,44
Poliuretano	97,16	-0,87	1,05
Epoxídico	94,55	-2,3	5,16

Conclui-se com a Tabela 4.39 que as bases P do poliaspártico e do poliuretano estão próximas de 100 e, por isso, próximas de um branco perfeito se as restantes coordenadas fossem 0,0. O sistema epoxídico não está tão próximo, mas ainda assim está suficientemente claro.

Quanto à coordenada obtida no eixo amarelo-azul, o sistema epoxídico tem a desvantagem de já possuir um valor bastante positivo. Os outros produtos estão próximo de 1, por isso estão de acordo com o habitual.

4.4.2 Reologia

Neste subcapítulo estarão os resultados dos testes de nivelamento e num gráfico estará a avaliação do tempo de vida de cada um dos produtos.

Nivelamento

Estes testes são realizados com o propósito de perceber a partir de que espessura é que o revestimento consegue nivelar autonomamente.

Pode verificar-se na Figura 4.35 que o sistema poliaspártico nivela a partir 0,3 mm, ou seja, se eventualmente o pavimento possuir alguma imperfeição abaixo desta espessura o mais provável é que o revestimento não a consiga corrigir espontaneamente.

O sistema de poliuretano, devido também à sua menor viscosidade, consegue nivelar com mais facilidade. Conclui-se que a partir dos 0,2 mm há uma grande probabilidade do revestimento em causa conseguir nivelar por si próprio.

Por fim, verifica-se que o sistema epoxídico não nivela para praticamente nenhuma das espessuras. Isto deve-se essencialmente à sua elevada viscosidade de 110 KU.

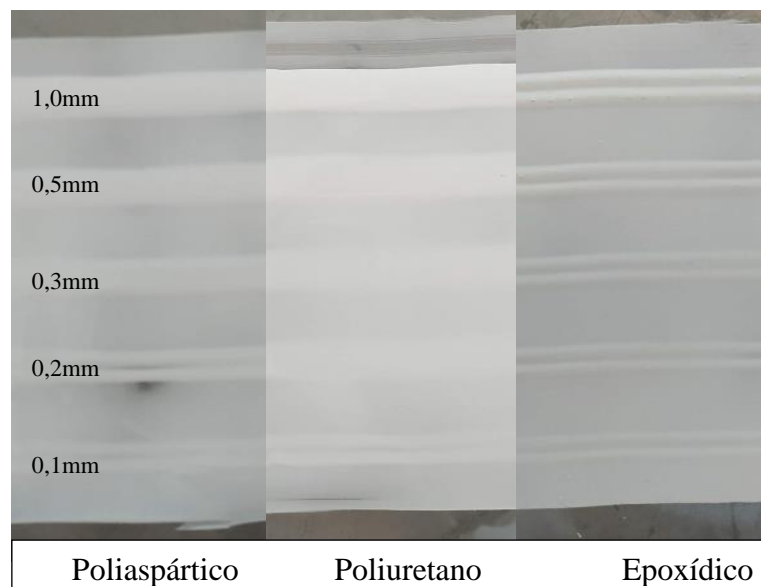


Figura 4. 35: Resultado do teste de nivelamento para os três sistemas

Tempo de vida

A partir da Figura 4.36 conclui-se que os tempos de vida dos produtos já comercializados pela Barbot estão de acordo com o que se esperava.

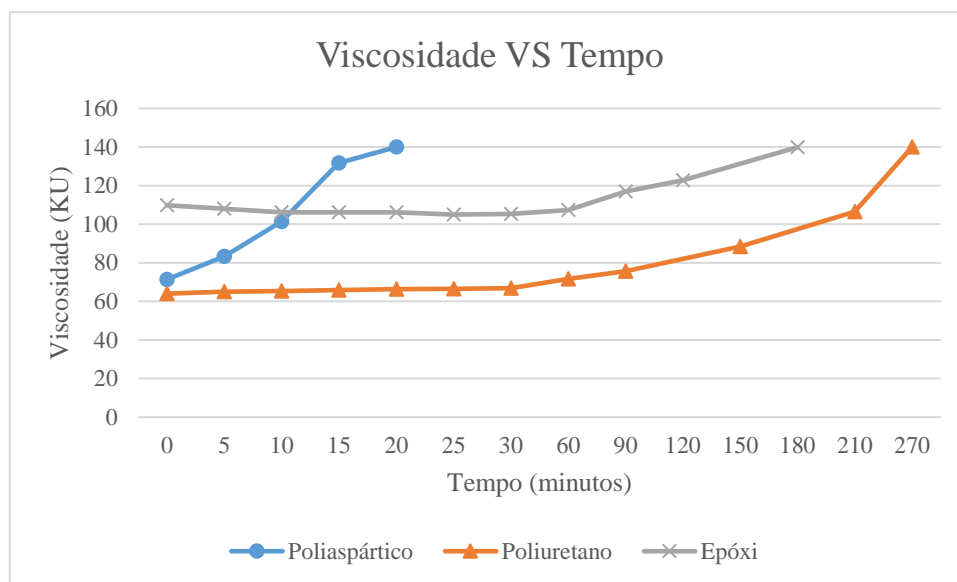


Figura 4. 36: Viscosidade em função do tempo para os três sistemas

O sistema de poliuretano tem uma viscosidade de aplicação de apenas 64 KU e o tempo de vida é de 4 horas e 30 minutos. Contrariamente, o epoxídico é um produto cuja aplicação se torna mais difícil pelo facto da sua viscosidade de aplicação ser à partida de 109,9 KU. No entanto, o seu tempo de vida é inferior em 1 hora e 30 minutos.

O sistema poliaspártico é melhor nestes dois fatores. Este consegue o tempo de vida de 20 minutos e simultaneamente ter uma boa viscosidade de aplicação inicial, cerca de 72 KU. Ainda assim, é importante referir que ambos estão abaixo dos objetivos estipulados na Tabela 4.1.

4.4.3 Secagem

Anteriormente, na realização dos ensaios para determinar as diferentes etapas de secagem as aplicações foram realizadas apenas nas espessuras de 38 e 76 μm . Nesta fase da caracterização foram realizadas a 76 μm as aplicações que permitem realizar a comparação entre os 3 produtos mencionados. Para além destas realizaram-se para o produto poliaspártico aplicações a espessuras de 150 e 250 μm uma vez que estas se aproximam à realidade. Desta forma é possível perceber se com o aumento da espessura o tempo de secagem é consideravelmente afetado.

Na Tabela 4.40 são comparados os tempos de secagem dos produtos poliaspártico, poliuretano e epoxídico para a mesma espessura de 76 μm .

Tabela 4. 40: Etapas de secagem para os três produtos aplicados a 76 μm

	Poliaspártico	Poliuretano	Epoxídico
T2		30 min	2 h
T3		1h50	7h
T4		4h	9h30
T5	30 min	10h30	9h30

Como já se tinha verificado noutros ensaios são precisos apenas 30 minutos para que o sistema poliaspártico seque na totalidade. Contrariamente, os restantes sistemas precisam de 10 horas e 30 minutos e 9 horas e 30 minutos para realizar a secagem completa. As etapas intermédias do poliuretano comercializado pela Barbot estão dentro daquilo que é aceitável para o projeto em causa, mas o seu tempo final de secagem é extremamente longo. Já no caso do epoxídico todos os tempos de secagem estão fora das gamas estipuladas nos objetivos iniciais da Tabela 4.1, como era sabido.

Com a aplicação do produto poliaspártico com espessuras de 150 e 250 μm conclui-se que o tempo de secagem permanece o mesmo.

Encontra-se no Anexo G.1 as diferentes réguas de secagem obtidas.

4.4.4 Propriedades mecânicas

Nesta parte serão demonstrados os resultados da caracterização que dizem respeito a propriedades mecânicas tais como a dureza, a resistência à fissuração avaliada através de ensaios de embutimento, flexibilidade, impacto e, por fim, a resistência à abrasão.

Dureza pendular de König

À semelhança do que já foi realizado anteriormente, a dureza pendular foi medida ao longo de 7 dias. Visto que o sistema poliaspártico seca em 30 minutos, iniciaram-se as medições logo após uma hora da aplicação. Para o caso do sistema de poliuretano só foi possível iniciar as medições após 8 horas e para o epoxídico só foi possível no dia seguinte como se verifica na Figura 4.38.

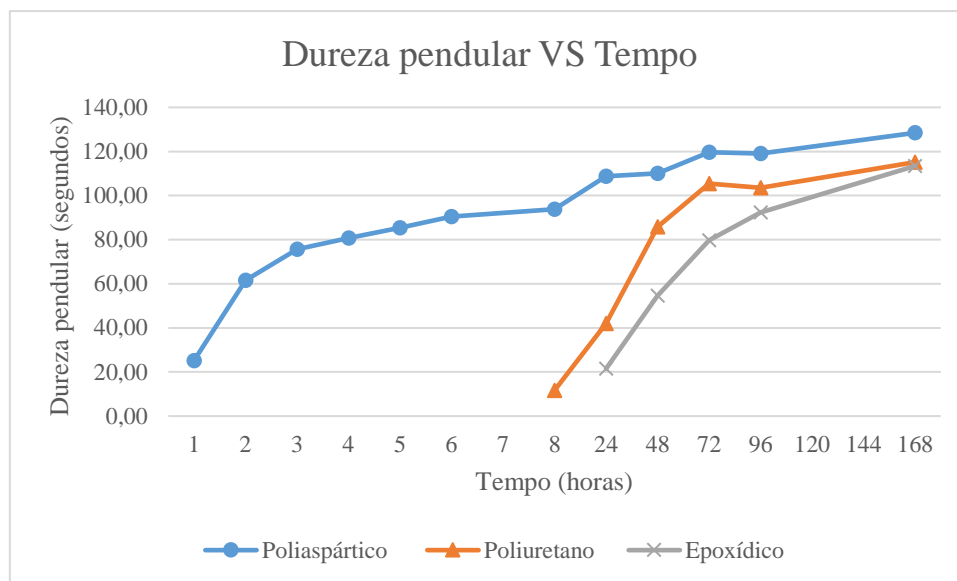


Figura 4. 37: Dureza pendular em função do tempo para os 3 sistemas

Verifica-se que em 24 horas enquanto um sistema poliaspártico é capaz de atingir 108,73 segundos de dureza, os sistemas de poliuretano e epoxídicos atingem apenas valores de 42 e 21,47 segundos, respetivamente. Quanto à dureza final, o sistema poliaspártico continua a ser superior visto que atinge um valor de 128,45 segundos ao passo que os restantes atingem um valor de aproximadamente 114 segundos.

Por fim, pode avaliar-se também a rapidez da cura, ou seja, estudar o *back to service time*, realizando a razão entre a dureza em 24 horas e a dureza em 7 dias. Com isto, conclui-se que o sistema poliaspártico atinge em 24 horas 85% da sua dureza final. Já o sistema de poliuretano atinge 36% da sua dureza final e o sistema epoxídico atinge ainda uma percentagem mais baixa de apenas 19%. Assim, em termos de cura, o poliaspártico possui um desempenho efetivamente melhor do que os sistemas atualmente comercializados pela Barbot.

Dureza lápis

A dureza lápis é diferente da dureza pendular visto que está mais relacionada com a riscagem, por isso, o facto do revestimento atingir valores elevados para a dureza pendular não significa que vá possuir elevada dureza lápis também.

Como se pode verificar na Tabela 4.41, nenhum dos revestimentos é suficientemente duro para resistir ao lápis com dureza na gama do HB, por isso não são considerados revestimentos suficientemente bons quanto a este parâmetro. Ainda assim, dentro dos três sistemas o que possui melhor dureza lápis é o epoxídico.

Tabela 4. 41: Resultado do ensaio de dureza lápis nos 3 sistemas

Sistema	Dureza Lápis
Poliaspártico	3B
Poliuretano	3B
Epoxídico	2B

Os resultados obtidos nos ensaios de dureza pelo método lápis estão no Anexo G.2.

Ensaio de embutimento

Os ensaios de embutimento são realizados em duplicado, por isso, os resultados apresentados são a média do que se obteve nos dois ensaios. O revestimento é submetido a uma deformação gradual que varia desde a profundidade de 0 até 10 mm então, os valores presentes na Tabela 4.42, são a profundidade a que o revestimento começou a sofrer fissuração.

Tabela 4. 42: Resultados do ensaio de embutimento dos 3 sistemas

Sistema	Profundidade (mm)
Poliaspártico	8,30
Poliuretano	9,50
Epoxídico	5,10

Repara-se que nenhum dos sistemas resiste à deformação máxima a que é submetido, no entanto, o poliuretano está bastante próximo deste valor pelo que se considera que possui uma ótima resistência à fissuração ou destaque quando exposto à deformação provocada pelo punção. O sistema poliaspártico, apesar de um valor ligeiramente abaixo pode considera-se também um revestimento com boa resistência à fissuração neste tipo de ensaios. Por último o sistema epoxídico destaca-se negativamente, uma vez que resiste apenas a metade da deformação pretendida.

Os resultados obtidos nos ensaios de embutimento estão no Anexo G.3.

Ensaio de flexibilidade

Nos ensaios de flexibilidade, os resultados são apresentados em cm. Posteriormente à deformação da placa deve medir-se com o auxílio de uma régua o comprimento da fissura desde a zona mais pequena do mandril até à última fissura visível. A média dos dois resultados obtidos é a referida na Tabela 4.43.

Tabela 4. 43: Resultados do ensaio de flexibilidade dos 3 sistemas

Sistema	Comprimento da fissuração (cm)
Poliaspártico	0
Poliuretano	0
Epoxídico	2

Conclui-se assim que o sistema epoxídico é o sistema com pior resistência à fissuração quando exposto a uma deformação no mandril cônico. Os restantes sistemas não sofreram fissuração ou destacamento, como demonstram as imagens do Anexo G.4.

Ensaio de resistência à abrasão

Os ensaios para determinar a resistência à abrasão são feitos em duplicado e, por isso, na Tabela 4.44 está presente a média dos resultados. Estes são apenas a diferença entre a massa inicial do provete e a massa final do mesmo. Neste caso foram realizados 1000 ciclos e apesar de se verificar perda de massa, nenhum dos revestimentos desgastou até que fosse possível observar o substrato.

Tabela 4. 44: Resultados do ensaio de resistência à abrasão para os três sistemas

Sistema	m inicial (g)	m final (g)	Diferença das massas (mg)
Poliaspártico	117,708	117,594	114
Poliuretano	109,430	109,232	198
Epoxídico	124,246	124,050	197

Foi mencionado nos objetivos que para rodas abrasivas CS17, pesos de 1 kg e 1000 ciclos os revestimentos deveriam perder no máximo 120 mg. Verifica-se então que o sistema de poliuretano e epoxídico são muito semelhantes quanto à resistência à abrasão e que o poliaspártico se destaca de uma forma bastante positiva, perdendo apenas 114 mg de revestimento.

Resistência ao impacto

No caso da resistência ao impacto, deve calcular-se a força, em N, da seguinte forma:

$$F = \text{Altura queda} \times \text{Aceleração gravítica} \times \text{massa do objeto}$$

Onde a altura está em metros e a aceleração gravítica assumida foi de $9,81 \text{ m/s}^2$. A massa do objeto que se deixa cair sobre o revestimento varia consoante a resistência ao impacto do mesmo, mas nestes três casos só foi necessário usar 1 kg.

Foram realizadas 5 quedas de massa da mesma altura e, para que o revestimento seja considerado satisfatório deve resistir a pelo menos 4 quedas. O sistema poliasspártico passou a 5, o sistema de poliuretano e epoxídico passaram a 4. Os resultados estão na Tabela 4.45.

Tabela 4. 45: Resultados do ensaio da resistência ao impacto para os 3 sistemas

Sistema	Altura (m)	Resultado (N)
Poliasspártico	0,750	7,36
Poliuretano	0,775	7,60
Epoxídico	0,575	5,64

Posto isto, o sistema com melhor resistência ao impacto é o de poliuretano e o pior é o epoxídico. Ainda assim, o sistema poliasspártico está próximo do sistema de poliuretano. Mencionar ainda que todos os valores são inferiores ao objetivo proposto na Tabela 4.1.

Não foram realizados ensaios para verificar a aderência do produto final, no entanto, os resultados obtidos nos estudos do subcapítulo 4.1 demonstraram que o revestimento tem capacidade para resistir a tensões de tração superiores 2 MPa e sofre maioritariamente fraturas no substrato. Assim, assume-se que o produto final irá também sofrer fraturas apenas a partir do limite referido.

Quanto à resistência em condições exteriores, assumiram-se também os resultados dos ensaios realizados aos brancos no subcapítulo 4.1.6. O Db^* obtido no sistema de poliasspártico foi de 0,75 e como é inferior a 1 está dentro do objetivo presente na Tabela 4.1.

4.4.5 Resistência a líquido pelo método do meio absorvente

O ensaio de determinação da resistência do revestimento quando em contacto com líquidos foi realizado ao longo de três dias apenas para o produto poliasspártico. Os resultados do mesmo ensaio para o produto de poliuretano e epoxídico foram retirados das bases históricas da Barbot pelo que apenas existem resultados para 24h. Por esse motivo, irão comparar-se apenas os resultados desse período de tempo. Como se verifica na Tabela 4.46, os resultados estão apresentados sob a forma de “resiste” (R), “resiste com algum amarelecimento” (R*), “não resiste” (NR) e por último “não avaliado” (NA).

Relativamente ao sistema poliaspártico, dos 29 produtos testados o revestimento não conseguiu resistir a 9, sendo eles o ácido clorídrico a 37%, álcool etílico a 96%, acetato de butilo, acetato de etilo, butanol, butanona, tolueno, álcool isopropílico e acetona. De uma forma geral observaram-se empolamentos ligeiros e perdas de dureza também ligeiras. Com o ácido clorídrico foi ainda possível verificar que a zona em contacto com este ficou com uma mancha de tom amarelado. Para além disso, as zonas em contacto com a butanona e acetona sofreram um ligeiro destacamento.

Quanto ao poliuretano, foram apenas avaliados 12 produtos sendo que o revestimento não conseguiu resistir aos seguintes 6: álcool etílico a 96%, mistura de gasolinas, acetato de etilo, butanol, tolueno e acetona. Os danos são idênticos aos do sistema poliaspártico, dão-se ligeiros empolamentos à exceção da zona em contacto com o acetato de etilo que já possuía um empolamento significativo. Para além disso a zona em contacto com o tolueno ficou ligeiramente enrugada.

No que diz respeito ao sistema epoxídico foram estudados 26 produtos e o revestimento não resistiu apenas aos seguintes 5: acetato de butilo, acetato de etilo, butanona, tolueno e o álcool isopropílico. Para este sistema verificaram-se apenas ligeiros empolamentos para as zonas em contacto com os líquidos.

Para finalizar, as taxas de aprovação dos sistemas de poliaspártico, poliuretano e epoxídico são de 69, 50 e 81%, respetivamente. Como em termos de intensidade os danos são equivalentes, eram todos ligeiros, pode concluir-se que o sistema epoxídico é aquele que possui melhor resistência a líquidos.

Tabela 4. 46: Resultados dos ensaios de resistência a líquidos para os 3 sistemas

Produtos	Conc. (%)	Poliaspártico	Poliuretano	Epoxídico
Ácido clorídrico	10%	R	NA	R
Ácido clorídrico	37%	NR	NA	R*
Ácido fosfórico	10%	R	NA	R
Ácido sulfúrico	10%	R	NA	R
Ácido sulfúrico	20%	R	NA	R
Água (torneira)	-	R	NA	R
Álcool etílico	96%	NR	NR	R
Café	-	R	R	R
Chá Preto	-	R	NA	R
Ketchup	-	R	R*	R
Vinho Tinto	-	R	R*	R
Whisky	-	R*	NA	R*
Soda caustica	14%	R	NA	NA
Hidróxido de Potássio	10%	R	NA	R
Hidróxido de Potássio	30%	R	NA	R
Hidróxido de Potássio	50%	R	NA	R
Hipoclorito de sódio	13%	R	NA	R
Gasolina Mistura	-	R	NR	R
Óleo Máquinas	-	R	R	R
Acetato de butilo	-	NR	NA	NR
Acetato de etilo	-	NR	NR	NR
Butanol	-	NR	NR	R
Butanona	-	NR	NA	NR
Tolueno	-	NR	NR	NR
Álcool isopropílico	-	NR	NA	NR
Peróxido de hidrogénio	3%	R	R	R
Acetona	-	NR	NR	NA
Xileno	-	R	NA	R

5. Conclusões e propostas de trabalho futuro

Este trabalho focou-se na elaboração de um revestimento “100% sólidos” de cura ultrarrápida para aplicar em pavimentos de betão. Para o efeito foram testados sistemas poliaspárticos, de poliocarbamidas e epoxídicos de cura rápida. Para além disso analisou-se o efeito da adição de catalisador nos sistemas epoxídico e de poliuretano atualmente comercializados e usados para pavimentos de betão, mas que não são de cura ultrarrápida. Nos ensaios iniciais concluiu-se que dos brancos formulados para cada sistema, o poliaspártico se destacava positivamente em todos os aspetos. A tinta tem um tempo de vida de 10 minutos e é capaz de secar totalmente em apenas 30 minutos. Atinge em 24 horas uma dureza pendular de 113,9 segundos, ou seja, 78% da sua dureza final de 145,6 segundos. A aderência direta no betão demonstrou ser excelente, com fratura 100% no substrato e taxa de tensão de tração superior a 2 MPa. O sistema epoxídico de cura rápida foi eliminado principalmente por não resistir a intempéries e por gerar um enrugamento do revestimento. O sistema de poliocarbamidas gerou um brilho de apenas 53,5 para a geometria de 20° e por isso distinguiu-se negativamente do poliaspártico que consegue um valor de 82,5 para a mesma geometria. Os sistemas epoxídicos convencionais com catalisador amarelecem excessivamente quando expostos ao teste de envelhecimento e o sistema de poliuretano com catalisador continuam a ter tempos de secagem e cura demasiado extensos.

A formulação do sistema poliaspártico contém a resina aspártica, o dióxido de titânio e aditivos que ajudam na dispersão do titânio e compatibilização de corantes, na redução da espuma e que absorvem a humidade para que o isocianato não reaja com a mesma. O sistema não tem cargas, uma vez que ao longo do trabalho se concluiu que a sua adição prejudicava a dureza atingida nas primeiras 24 horas em cerca de 39%. Constatou-se ainda que um endurecedor com solventes melhorava a dureza do revestimento. Assim sendo, a formulação não contém 100% sólidos, mas sim 85%. O sistema poliaspártico foi aprovado para uma proporção resina/endurecedor de 2,7:2,3 em volume, por isso serão produzidas as bases P e TR.

Por fim, realizou-se um estudo mais intensivo das suas características da base P do produto poliaspártico. Encontram-se na Tabela 4.47 os objetivos que tinham sido inicialmente estipulados e o resultado obtido perante a caracterização da formulação final.

Tabela 4. 47: Comparação dos objetivos estipulados com os resultados obtidos

Propriedade	Objetivo	Resultado
<i>Back to service time</i>	100% da dureza final em 24h	Não
Dureza pendular de König	Acima de 120 seg (dureza final)	Sim
Tempo de vida	30-45 min	Não
Aderência no betão	Acima de 2 N/mm ²	Sim
Secagem T2	Inferior a 30 min	Sim
Secagem T3	Inferior a 2 h	Sim
Secagem T4	Inferior a 4 h	Sim
Secagem T5	Inferior a 6 h	Sim
Viscosidade de aplicação	80-90 KU	Não
Brilho 20°	Superior a 80	Sim
Dureza lápis	Acima de HB	Não
Flexibilidade no mandril	Total	Sim
Resistência ao choque	Acima de 10 N	Não
Resistência Abrasão	Perda de massa inferior a 120 mg (CS17/1000/1kg)	Sim
Resistência exterior	Db* inferior a 1 após 1000 horas	Sim

A dureza do sistema poliaspártico em 24 horas é de 108,7 segundos o que corresponde a 85% da sua dureza final. Significa isto que, apesar de muito próxima, a cura não está totalmente completa em 24 horas, por isso não se cumpre com o *back to service time*. Por outro lado, cumpre-se com a dureza final superior a 120 segundos, visto que o sistema poliaspártico consegue alcançar um valor de 128,45 segundos. A viscosidade de aplicação do sistema poliaspártico é 71,4 KU e, por isso não se cumpre com objetivo estipulado. Ainda assim, é importante referir que acaba por ser benéfico que a viscosidade inicial esteja mais baixa uma vez que o tempo de vida também está mais curto do que o inicialmente definido. O sistema poliaspártico cumpre o pretendido para aderência no betão atingindo fraturas no substrato após taxas de tração superiores a 2 MPa. Quanto à secagem superou os objetivos propostos, visto que o revestimento seca totalmente em 30 minutos. Possui para a geometria de 20° um brilho de 85,7, cumprindo com o estipulado. A dureza lápis do revestimento deixa a desejar, uma vez que está bastante inferior ao pretendido, por isso o revestimento não irá possuir bom desempenho quando exposto a riscagens. Em termos de resistência abrasão tem uma perda de

massa bastante reduzida, 114 mg, por isso está dentro do objetivo estipulado. Quanto à resistência ao impacto, é capaz de suportar quedas até 7,36 N. Apesar de estar inferior ao valor presente na Tabela 4.47, é muito próximo daquele que os produtos usados na Barbot para o mesmo efeito atingem. Por isso, o resultado não é completamente insatisfatório. O produto tem uma flexibilidade total no mandril cônico, cumprindo também com o pretendido. Referir ainda que o Db* do sistema poliasspártico é inferior é de apenas 0,75 após 1200 horas de exposição a luz UV por isso cumpre perfeitamente o objetivo proposto. O sistema atinge assim 7 dos 12 objetivos definidos.

Tendo em conta os resultados mencionados, seria importante melhorar as características que não atingiram o valor pretendido, principalmente a dureza lápis que está bastante longe do objetivo. É importante também continuar a tentar reduzir a quantidade de solventes uma vez que geram consequências para o meio ambiente. O estudo para se atingir uma cura total em 24 horas mantendo um tempo de vida de 30 a 45 minutos também é um trabalho a que se deve dar continuidade. Seria interessante ainda realizar-se uma caracterização mais exaustiva que inclua, por exemplo:

- O mesmo tipo de caracterização para diferentes cores de forma a verificar se um determinado corante irá afetar as propriedades do revestimento;
- Verificar os tempos de repintura;

Bibliografia

- [1] “História | Tintas Barbot.”. Disponível em: <https://barbot.pt/empresa/historia/>. (acedido em 6 de abril de 2021).
- [2] “I&D | Tintas Barbot.” Disponível em: <https://barbot.pt/empresa/id/>.(acedido em 6 de abril de 2021).
- [3] C. Faia. (2018). “Determinação de componentes de tintas através de FTIR”. Tese de Mestrado. Universidade do Porto, Portugal.
- [4] S. Teixeira. (2014) “Desenvolvimento de uma tinta decorativa de interiores com utilização de cortiça.” Tese de mestrado. Universidade do Porto, Portugal.
- [5] J. L. Nogueira. (2008) "Noções básicas de Tintas e Vernizes", Volume 1. Portugal.
- [6] B. U. Muller Poth. (2017). "Coatings Formulation". 3ª Edição, European Coatings Library. Hanover.
- [7] V. Mannari and C. J. Patel. (2015). "Understanding Coating Raw Materials". European Coatings Library. Hanover
- [8] M. Dornbusch, U. Christ, and R. Rasing. (2016). "Epoxy Resins: Fundamentals and applications". European Coating Library. Hanover.
- [9] Bayer. (2011). N. Karl and H. W. Quimidroga, “Polyaspartic-Coatings - Introduction and applications”.
- [10] S. Ananthachar. (3 de março de 2021) “Direct-to-metal coatings,” European Coatings 360.
- [11] MUSER. "Viscotech Viscometer VK 2000 | Krebs Viscometer 01.". Disponível em: <https://www.muser-my.com/viscotech-viscometer-vk-2000-krebs-viscometer-01/> (acedido em 27 de maio de 2021).
- [12] NP 234 (1995). Determinação da viscosidade com viscosímetro Stormer. Instituto Português da Qualidade.
- [13] Neurtek instruments. "Drying time recorder". Disponível em: <https://www.neurtek.com/en/coating-test-equipment/paint-control/drying-time-recorder> (acedido em 27 de maio de 2021).
- [14] ISO 9117-4 (2012) - Paints and varnishes - Drying tests - Part 4: Test using a mechanical recorder. International Organization for Standardization.
- [15] TQC Sheen. "Drying time recorder". Disponível em: <https://www.tqcsheen.com/en/product/drying-time-recorder/> (acedido em 27 de maio de 2021).
- [16] ISO 1522 (2006). Paints and varnishes - Pendulum damping test. International Organization for Standardization .
- [17] Isolabor omicron. "Durómetro de pêndulo König Norma ASTM D 4366-94." Disponível em: <https://www.isolabor.com.br/produto-11.php> (acedido em 27 de maio de 2021).
- [18] Aliexpress. "Spiral Wire Bar Coater Applicator". Disponível em: <https://www.aliexpress.com/i/32842529299.html> (acedido em 27 de maio de 2021).

- [19] Direct Industry. "4-sided film applicator Proceq ZAF 2010 series" Disponível em: <https://www.directindustry.com/prod/proceq/product-7242-2216953.html>. (acedido em 27 de maio de 2021)
- [20] GEO-CON PRODUCTS PTY LTD. "Pull-off tester". Disponível em: <https://www.geocon.com.au/product/pull-off-tester/> (acedido em 27 de maio de 2021).
- [21] D. Kopeliovich, SubsTech "Adhesion tests". Disponível em: https://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/detail.php?id=adhesion_tests&cache=cache&media=pull-off_adhesion_test.png (acedido em 27 de maio de 2021).
- [22] ISO 4624 (2002). Paints and varnishes - Pull-off test for adhesion. International Organization for Standardization.
- [23] A. N. Bittencourt, H. Mario, A. Ribeiro, D. D. P. Campos, C. R. M. Marques, and A. R. Melo. (2018). "Estudo da Influência da Granulometria e da Carga Mineral em Resina Epóxi Utilizada em Fachada Ventilada."
- [24] ISO 2813 (2016). Paints and varnishes - Determination of specular gloss of non-metallic paint films at 20°, 60° and 85°. International Organization for Standardization.
- [25] Leneta. "Form N2A-3 Unsealed Test Chart". Disponível em: <https://www.leneta.com/product/unsealed-charts-for-coatings-tests/unsealed-test-charts/form-n2a-2-unsealed-test-chart/> (acedido em 27 de maio de 2021).
- [26] M. Caetano, "CTB 'colorimetria.'" Disponível em: <https://www.ctborracha.com/colorimetria/> (acedido em 27 de maio de 2021).
- [27] ISO 6504 -3 (2006). Paints and varnishes - Determination of hidinh power - Part 3: Determination of contrast ratio of light-coloured paints at a fixed spreading rate. International Organization for Standardization.
- [28] ISO 2811-1 (2018). Paints and varnishes - Determination of density - Part 1: Pyknometer method. International Organization of Standardization.
- [29] BYK "Density Cups" Disponível em: <https://www.byk-instruments.com/en/Physical-Properties/Wet-Paint-Testing/Density-Cups/c/p-6227> (acedido em 27 de maio de 2021).
- [30] ISO 11507 (2007). Paints and Varnishes - Exposure of coating to artificial weathering - Exposure to fluorescent UV lamps and water. International Organization for Standardization.
- [31] ISO 1520 (2006). Paints and varnishes - Cupping test. International Organization for Standardization.
- [32] Biopdi. Disponível em: <https://biopdi.com.br/artigos/ensaio-de-embutimento/> (acedido em 25 de junho de 2021)
- [33] ISO 6860 (2006). Paints and varnishes - Bend Test (conical mandrel). International Organization for Standardization.
- [34] TQC Sheen "Bend test conical mandrel basic" Disponível em: <https://www.tqcsheen.com/en/product/bend-test-conical-mandrel-basic-en/> (acedido em 25 de junho de 2021)
- [35] ISO 6272-1 (2011). Paints and varnishes - Rapid deformation (impact resistance) tests - Part 1: Falling-weight test, large-area indenter. International Organization for

Standardization.

- [36] ISO 7784-2 (2003). Paints and varnishes - Determination of resistance to abrasion - Part 2: Rotating abrasive rubber wheel method. International Organization for Standardization.
- [37] Taber Industries. Disponível em: <https://www.taberindustries.com> (acedido em 25 de junho de 2021)
- [38] Direct INDUSTRY "Durómetro tipo lápis Elcometer 501" Disponível em: <https://www.directindustry.com/pt/prod/elcometer/product-21009-1744017.html> (acedido em 25 de junho de 2021)
- [39] ISO 15184 (1998). Paints and varnishes - Determination of a film hardness by pencil test. International Organization for Standardization.
- [40] ISO 2812 -3 (2013). Paints and varnishes - Determination of resistance to liquids - Part 3: Method using an absorbent medium. International Organization for Standardization.
- [41] K. Nguyen-Long. (2010) "Great achievement," *Arts Asia*, vol. 40, no. 2, p. 16, doi: 10.1126/science.192.4240.683.

Anexos

Anexo A – Sistemas poliaspárticos

Anexo A.1 – Cotações

Foi dada uma cotação de 1 a 5 para os testes realizados a cada resina, sendo que:

- 1 significa que o resultado obtido não é adequado ao objetivo;
- 2, os resultados são insatisfatórios;
- 3, os resultados são suficientes;
- 4, os resultados são bons;
- 5, os resultados são muito bons, superando na sua maioria as expectativas

A Tabela A.1 contém as cotações atribuídas a cada teste e a soma das mesmas que permitiu escolher a resina aspártica mais adequada. Salientar que a ponderação de cada teste é exatamente a mesma, ou seja, não existe qualquer teste com um peso mais significativo que outro.

Tabela A. 1: Cotações atribuídas aos testes realizados a cada sistema

Resina Teste	Tempo de vida	Secagem	Back to service time	Dureza final	Aderência	Soma
Resina Aspártica A	5	5	4	3	4	21
Resina Aspártica B	3	2	2	5	5	17
Resina Aspártica C	1	1	1	1	1	5
Resina Aspártica D	5	5	5	2	4	21
Resina Aspártica E	2	2	4	5	5	18

À resina aspártica C foi atribuída a cotação de apenas 1 valor, visto que devido à elevada reatividade do sistema que a contém não foi possível realizar nenhum dos testes previstos. Como é possível verificar as resinas A e D possuem a mesma cotação. A resina D, possui uma dureza muito boa em 24 horas, mas a sua dureza final deixa a desejar, pelo que acabou por se seleccionar a resina A para prosseguir com o desenvolvimento do revestimento.

Anexo A.2 – Exemplos de fraturas

A Figura A.1 contém um exemplo de uma fratura que ocorreu no substrato e uma fratura que ocorreu no revestimento, por isso é considerada coesiva.

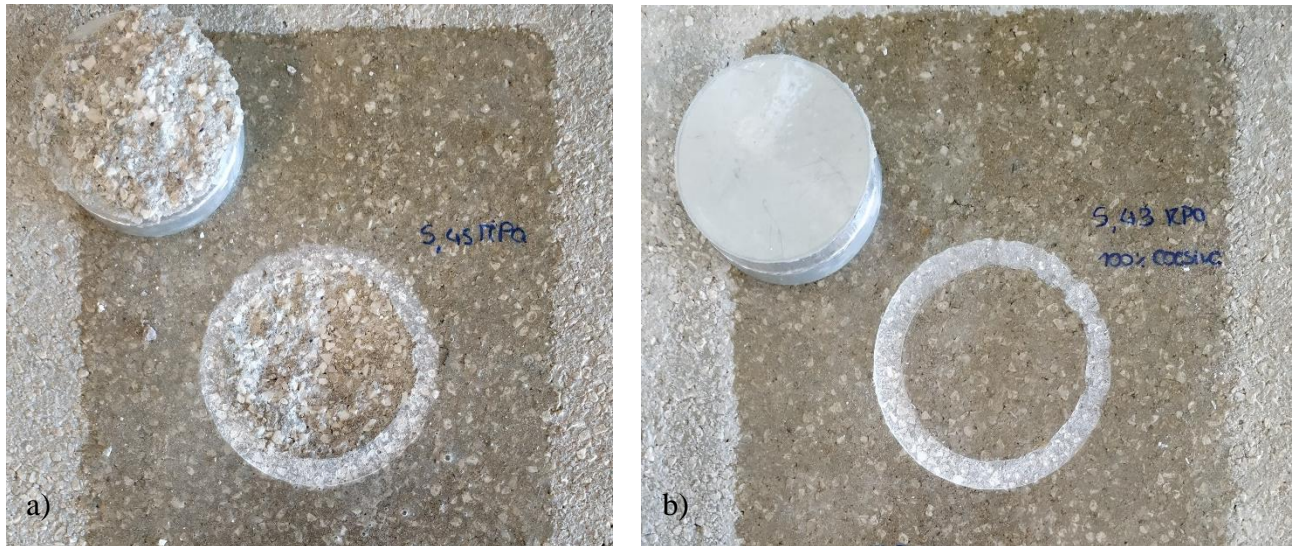


Figura A. 1: a) fratura no substrato; b) fratura coesiva

Anexo B – Estudo da influência da variação da quantidade de endurecedor adicionada no sistema de policarbamidas

Os testes realizados neste estudo da variação da quantidade de endurecedor adicionada foram os usuais. Assim, esta secção contém na Figura B.1 um gráfico da viscosidade em função do tempo para as diferentes razões ensaiadas, na Tabela B.1 as etapas de secagem, a dureza em função do tempo na Figura B.2 e, por último, os resultados dos testes *pull-off* na Tabela B.2

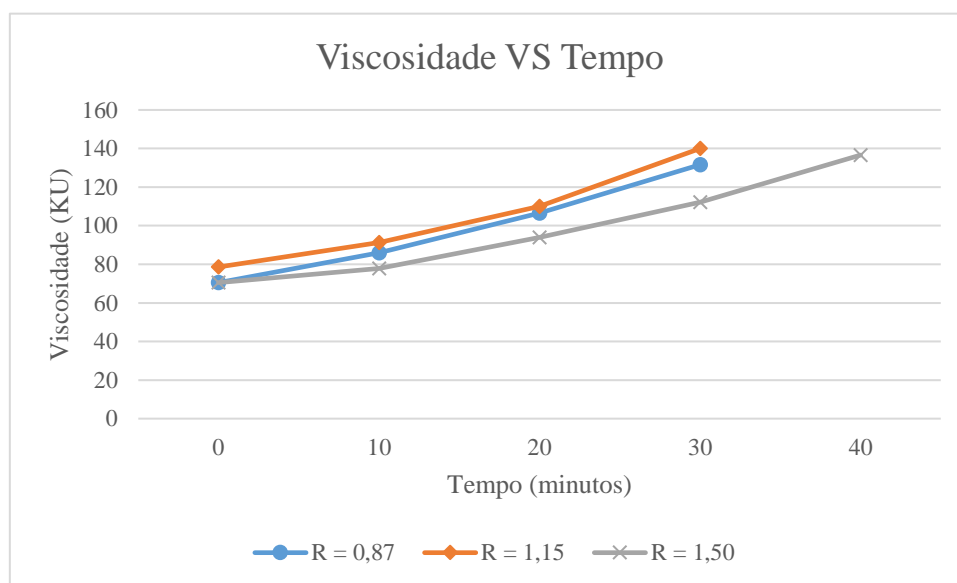


Figura B. 1: Viscosidade em função do tempo para as 3 razões

Tabela B. 1: Etapas de secagem para as espessuras de 38 e 76 μm nas 3 razões

Sistema	T2	T3	T4	T5
R = 0,87 (38 μm)				30 min
R = 0,87 (76 μm)				30 min
R = 1,15 (38 μm)				30 min
R = 1,15 (76 μm)				30 min
R = 1,50 (38 μm)	30 min	1 h	1 h	3 h
R = 1,50 (76 μm)	10 min	45 min	45 min	2 h

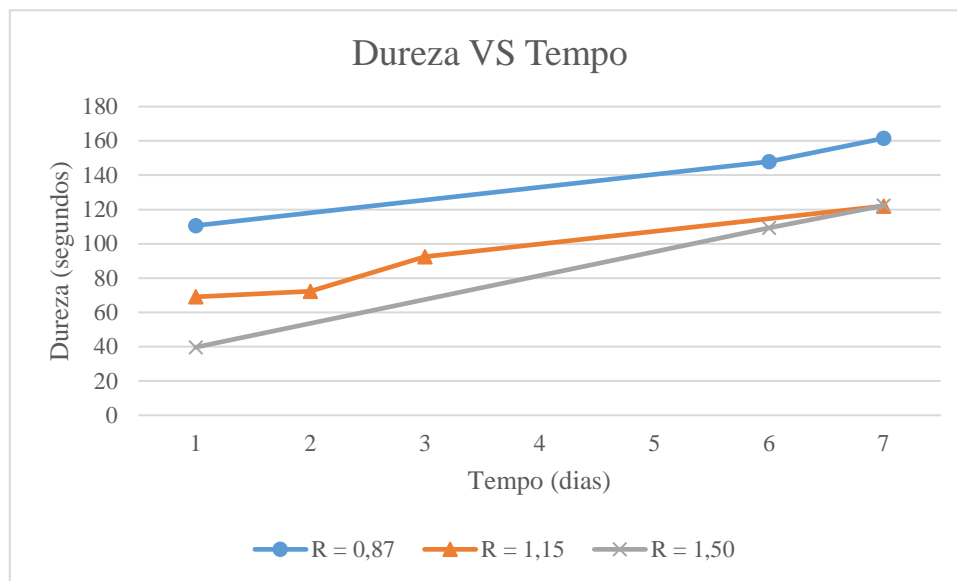


Figura B. 2: Dureza pendular em função do tempo para as 3 razões

Tabela B. 2: Resultados de *pull-off* para as 3 razões

Sistema	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
R = 0,87	6,115	100% A
R = 1,15	4,305	90% A / 10% B
R = 1,50	6,08	100% A

Anexo C - Estudo da influência da variação da quantidade de endurecedor adicionada nos sistemas epoxídicos de cura rápida

Os testes realizados neste estudo da variação da quantidade de endurecedor adicionada foram os mesmo já demonstrados. Por isso, esta secção contém na Figura C.1 um gráfico da viscosidade em função do tempo para as diferentes razões ensaiadas, na Tabela C.1 as etapas de secagem, a dureza em função do tempo na Figura C.2 e, por último, os resultados dos testes *pull-off* na Tabela C.2

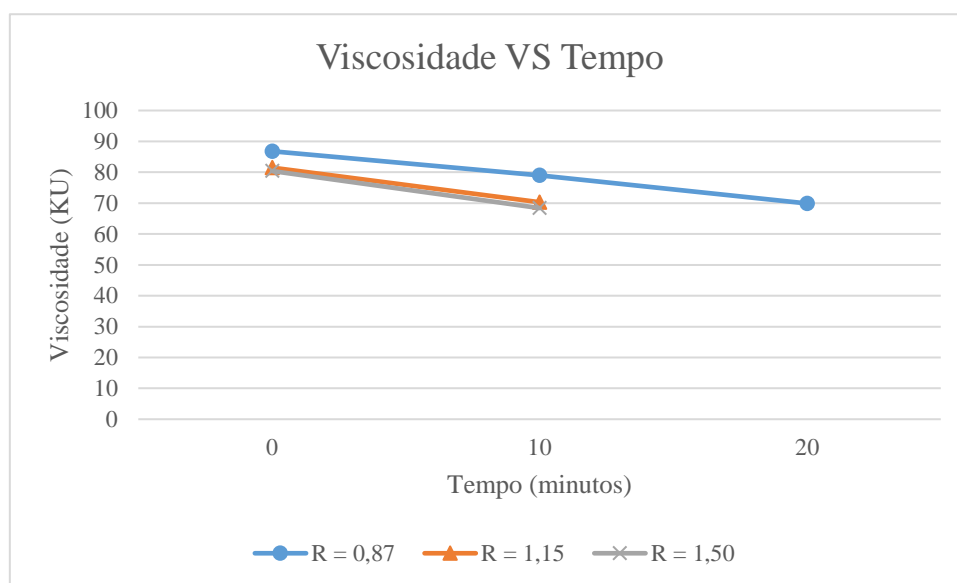


Figura C. 1: Viscosidade em função do tempo para as 3 razões

Tabela C. 1: Etapas de secagem para as espessuras de 38 e 76 μm para as 3 razões

Sistema	T2	T3	T4	T5
R = 0,87 (38 μm)	1h50	5h50	8h30	12h20
R = 0,87 (76 μm)	1h30	3h50	4h30	12h30
R = 1,15 (38 μm)	1h30	4h30	5h30	9h
R = 1,15 (76 μm)	1h20	1h40	1h40	7h
R = 1,50 (38 μm)	1h30	3h	3h	4h50
R = 1,50 (76 μm)	1h30	3h	3h	4h50

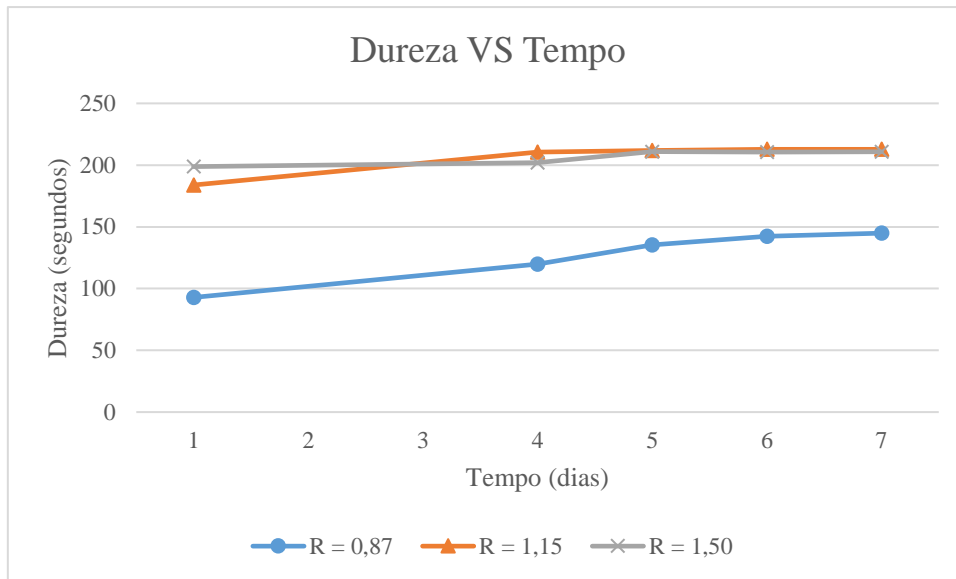


Figura C. 2: Dureza pendular em função do tempo para as 3 razões

Tabela C. 2: Resultados do teste *pull-off* para as 3 razões

Sistema	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
R = 0,87	6,375	100% A
R = 1,15	6,31	100% A
R = 1,50	5,97	100% A

Anexo D - Estudo da influência da variação da quantidade de endurecedor adicionada em S1 nos sistemas epoxídicos convencionais

Os testes realizados neste estudo da variação da quantidade de endurecedor adicionada foram os mesmo já demonstrados. Por isso, esta secção contém na Figura D.1 um gráfico da viscosidade em função do tempo para as diferentes razões ensaiadas, na Tabela D.1 as etapas de secagem, a dureza em função do tempo na Figura D.2 e, por último, os resultados dos testes *pull-off* na Tabela D.2.

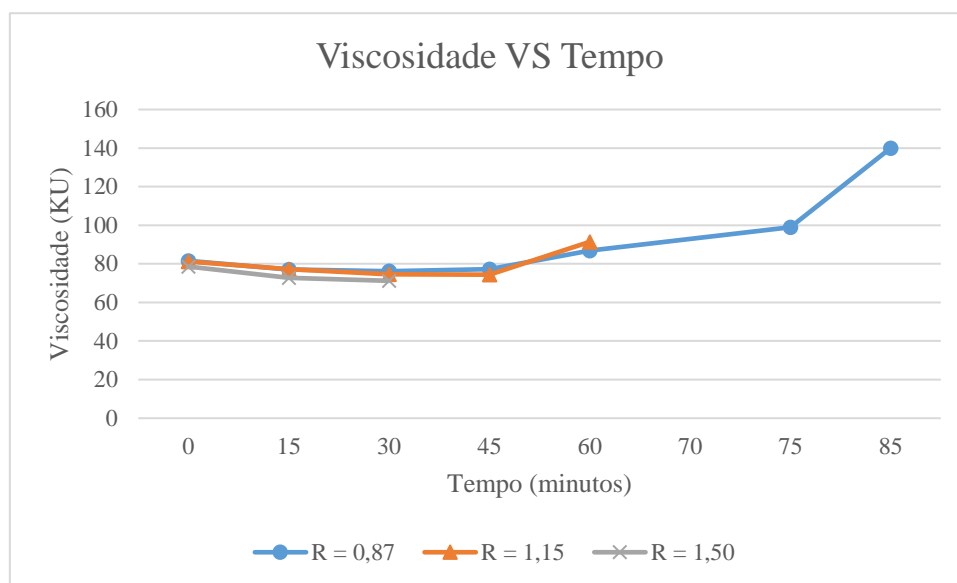


Figura D. 1: Viscosidade em função do tempo para as 3 razões

Tabela D. 1: Etapas de secagem nas espessuras de 38 e 76 μm para as 3 razões

Sistema	T2	T3	T4	T5
R = 0,87 (38 μm)	7h	9h10	13h50	16h50
R = 0,87 (76 μm)	7h50	13h50	14h10	16h45
R = 1,15 (38 μm)	3h20	6h45	11h	13h30
R = 1,15 (76 μm)	3h50	7h45	11h	14h
R = 1,50 (38 μm)	4h30	6h	10h15	21h
R = 1,50 (76 μm)	3h50	6h10	10h05	20h50

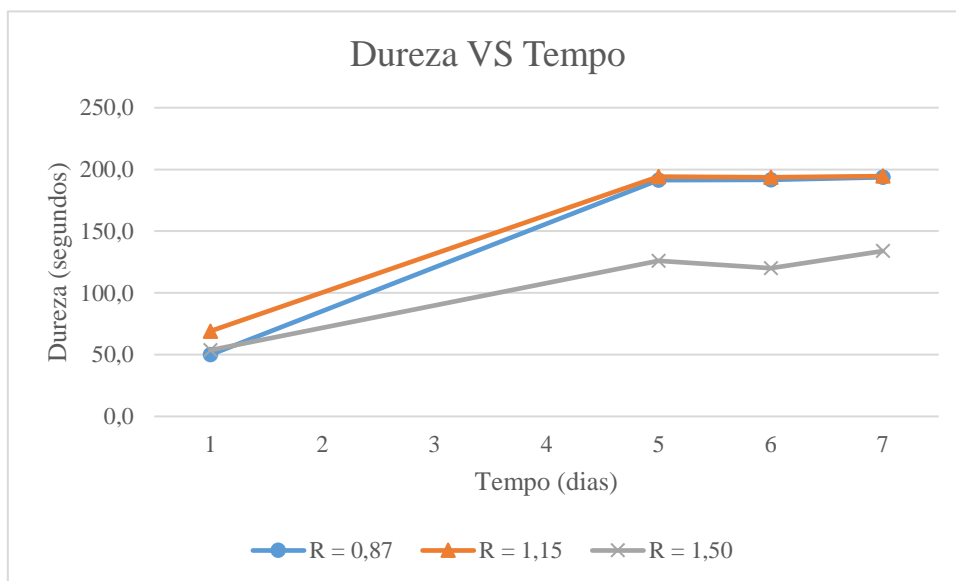


Figura D. 2: Dureza pendular em função do tempo para as 3 razões

Tabela D. 2: Resultados de *pull-off* para as 3 razões

Sistema	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
R = 0,87	5,98	100% A
R = 1,15	5,19	75% A / 25% A/B
R = 1,50	4,57	50% A / 50% A/B

Anexo E - Variação da quantidade de endurecedor adicionada ao sistema S3 sem catalisador (sistemas de poliuretano)

Os testes realizados neste estudo da variação da quantidade de endurecedor adicionada foram os usuais. Assim, esta secção contém na Figura E.1 um gráfico da viscosidade em função do tempo para as diferentes razões ensaiadas, na Tabela E.1 as etapas de secagem, a dureza em função do tempo na Figura E.2 e, por último, os resultados dos testes *pull-off* na Tabela E.2.

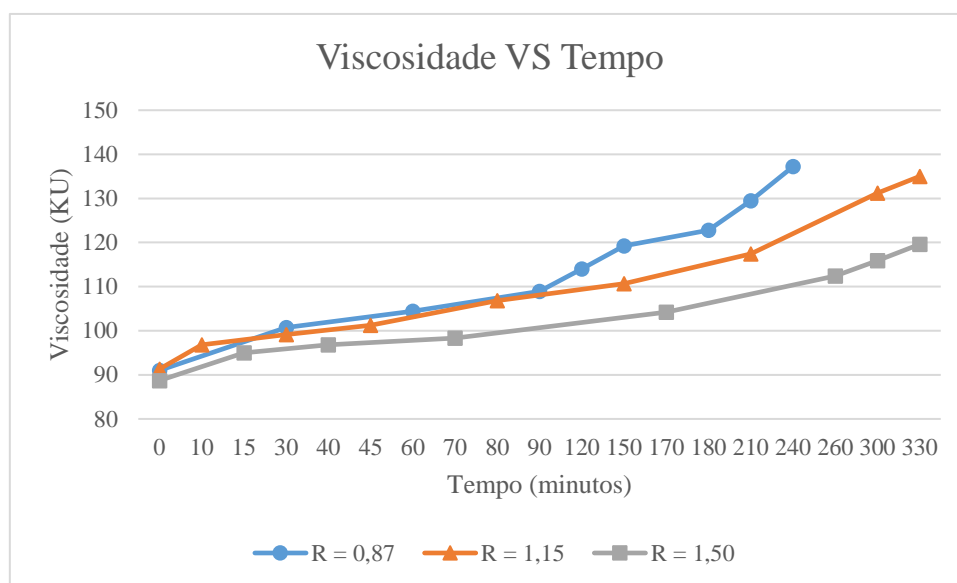


Figura E. 1: Viscosidade em função do tempo para as 3 razões

Tabela E. 1: Etapas de secagem a espessuras de 38 e 76 μm para as 3 razões

Sistema	T2	T3	T4	T5
R = 0,87 (38 μm)	30 min	3h	11h50	>24h
R = 0,87 (76 μm)	30 min	1h50	11h50	>24h
R = 1,15 (38 μm)	T1	3h50	13h	>24h
R = 1,15 (76 μm)	T1	2h40	7h30	>24h
R = 1,50 (38 μm)	15 min	5h10	14h30	>24h
R = 1,50 (76 μm)	T1	3h50	9h50	>24h

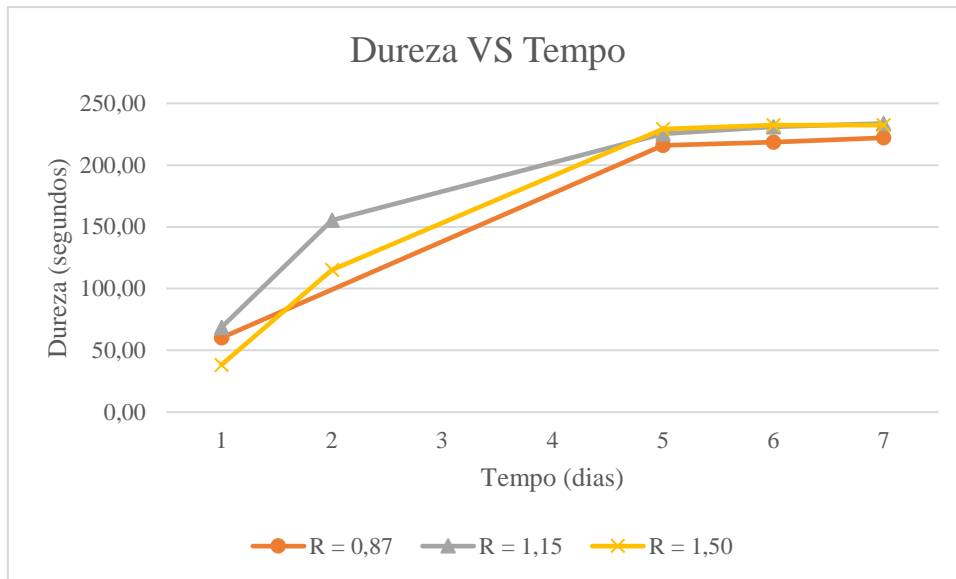


Figura E. 2: Dureza pendular em função do tempo para as 3 razões

Tabela E. 2: Resultados de *pull-off* para as 3 razões

Sistema	Taxa média de tensão de tração (MPa)	Tipo de fratura
R = 0,87	5,97	100% A
R = 1,15	4,25	75% A / 25% B
R = 1,50	5,32	Falha na cola

Anexo F – Teste de *rub-out* nas cores de base TR

As cores de base TR apresentadas neste anexo são do catálogo RAL. Na Figura F.1 encontram-se as cores violeta e castanho, na Figura F.2 estão as cores verde e laranja, estão dois cinzentos nas Figura F.3 e uma azul e amarelo na Figura F.4. Por última, na Figur F.5 consta mais um cinzento e um rosa.

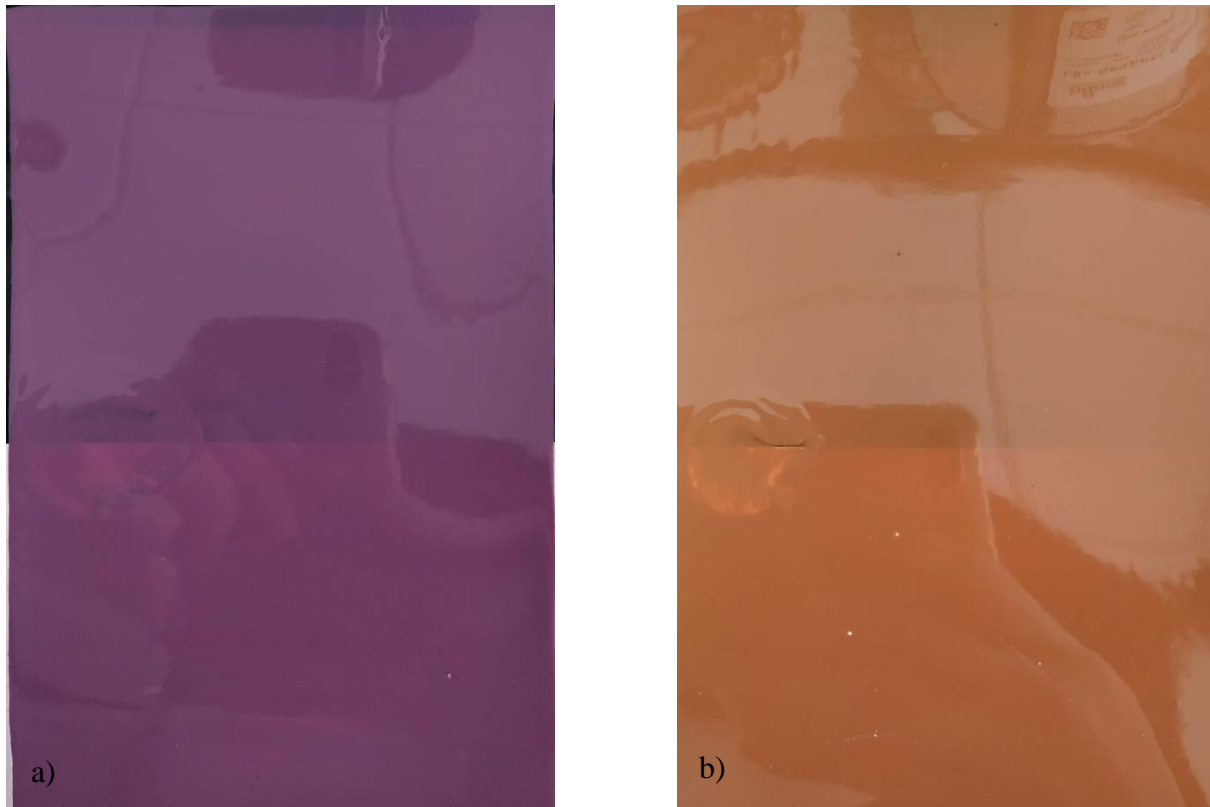


Figura F. 1: *Rub-out* nas cores a) violeta e b) castanho



Figura F. 3: *Rub-out* nas cores a) verde e b) laranja

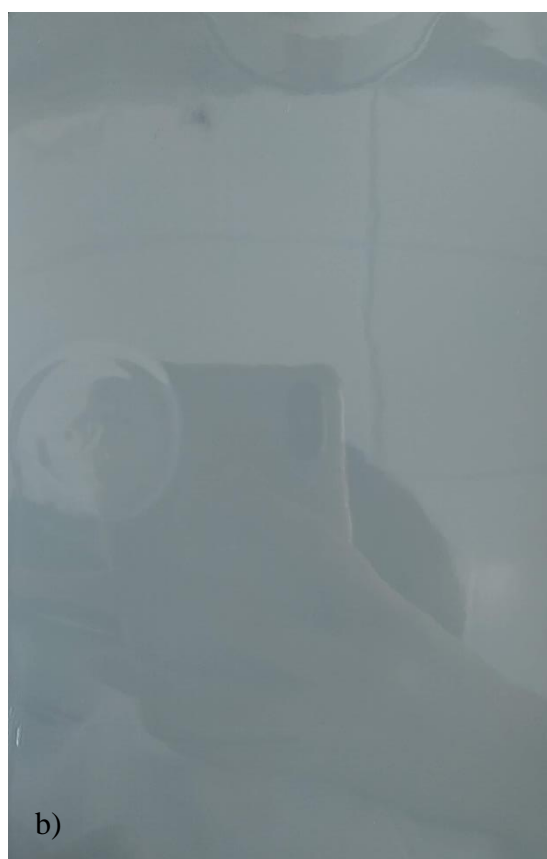


Figura F. 2: *Rub-out* nas cores a) cinzento 1 e b) cinzento 2



Figura F. 4: *Rub-out* nas cores a) azul e b) amarelo

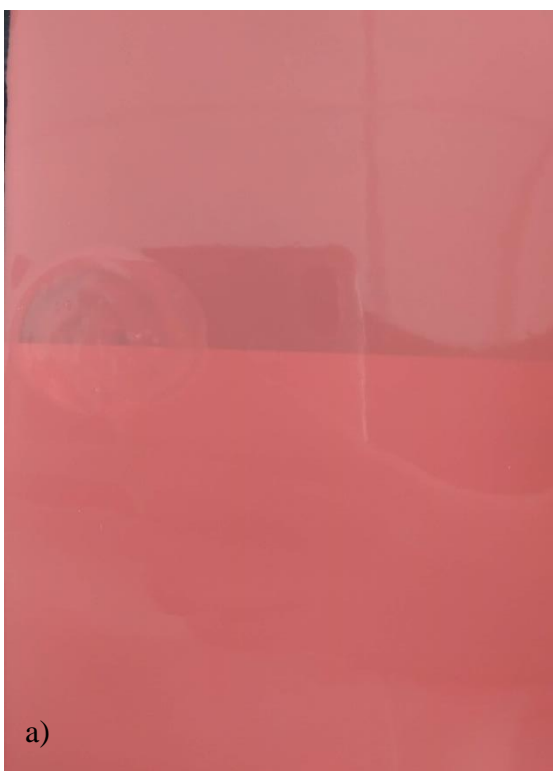


Figura F. 5: *Rub-out* nas cores a) rose e b) cinzento 3

Anexo G – Caracterização dos produtos de poliaspártico, poliuretano e epoxídicos

Anexo G.1 – Réguas de secagem

Está presente na Figura G.1 a comparação das réguas de cada produto para uma aplicação a 76 μm . Na Figura G.2 estão três réguas de espessuras diferentes para o produto poliaspártico.

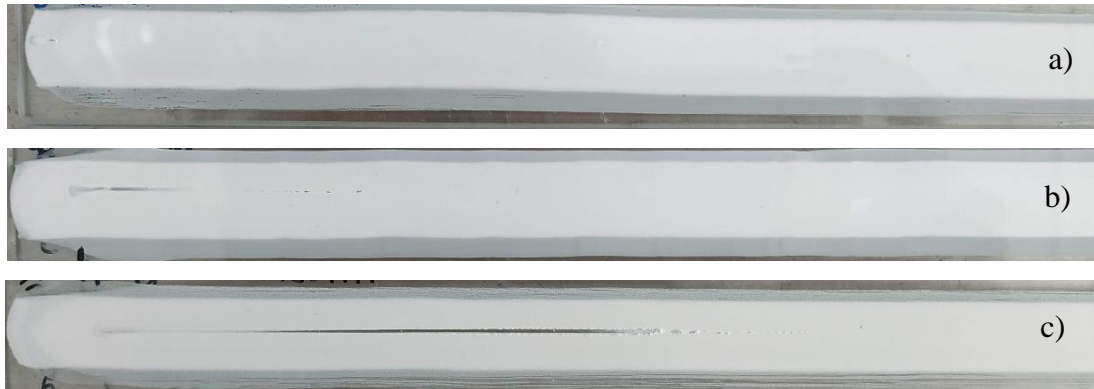


Figura G. 1: Réguas de secagem a 76 μm para os sistemas a) poliaspártico, b) poliuretano e c) epoxídico

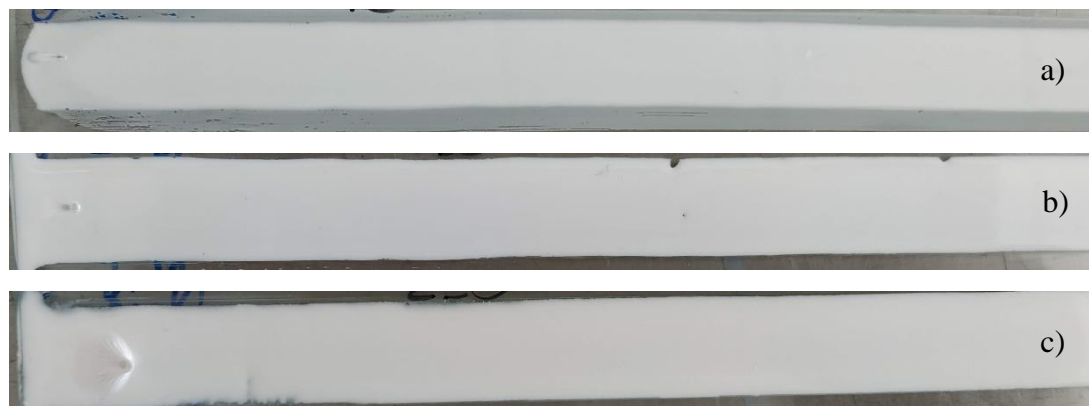


Figura G. 2: Réguas de secagem do produto de poliaspártico com espessuras de a) 76 μm , b) 150 μm e c) 250 μm

Anexo G.2 – Dureza Lápis

Na Figura G.3 encontram-se os resultados do ensaios de dureza lápis para os três produtos. Os sistemas poliaspártico e poliuretano têm uma dureza de 3B e o epoxídico tem uma dureza 2B.

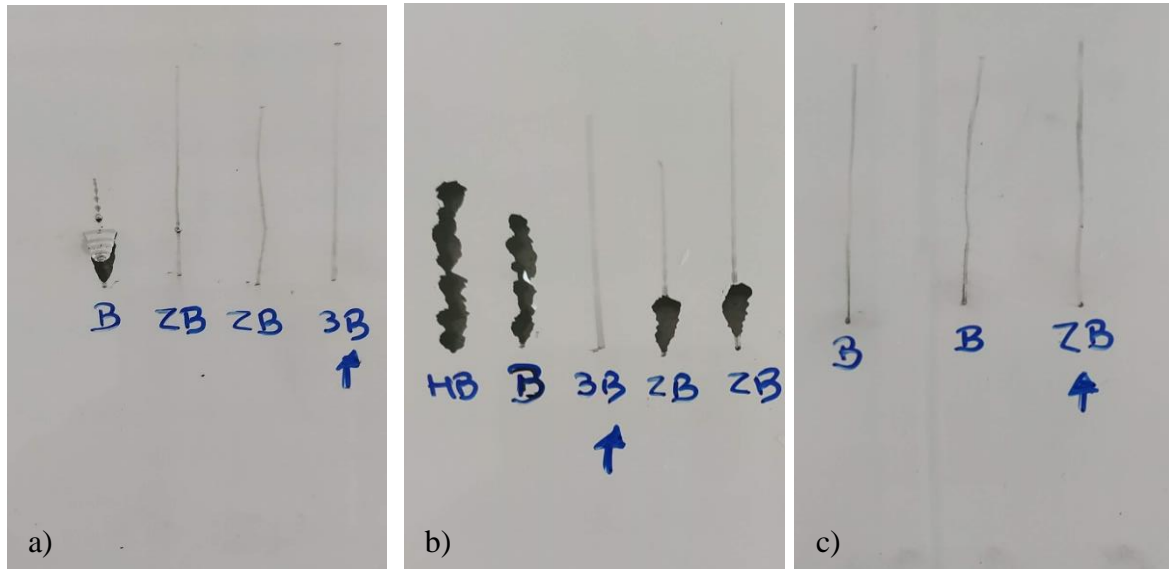


Figura G. 3: Resultados do ensaio de dureza lápis para a) sistema poliaspártico, b) sistema de poliuretano e c) sistema epoxídico

Anexo G.3 - Embutimento

Nesta secção encontram-se os resultados do ensaio de embutimento para o sistema poliaspártico, Figura G.4, para o sistema poliuretano, Figura G.5 e para o sistema epoxídico, Figura G.6.



Figura G. 4: Resultado do ensaio de embutimento para o sistema poliaspártico



Figura G. 5: Resultado do ensaio de embutimento para o sistema de poliuretano

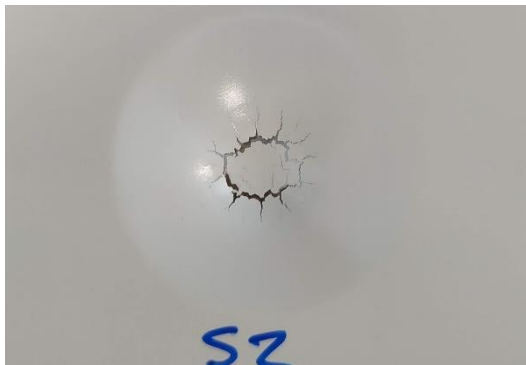


Figura G. 6: Resultado do ensaio de embutimento para o sistema epoxídico

Anexo G.4 – Flexibilidade

Na Figura G.7 encontram-se os dois resultados obtidos no ensaio de flexibilidade para o sistema poliaspártico. Os resultados para o sistema epoxídico e de poliuretano estão nas Figura G.8 e G.9, respetivamente.

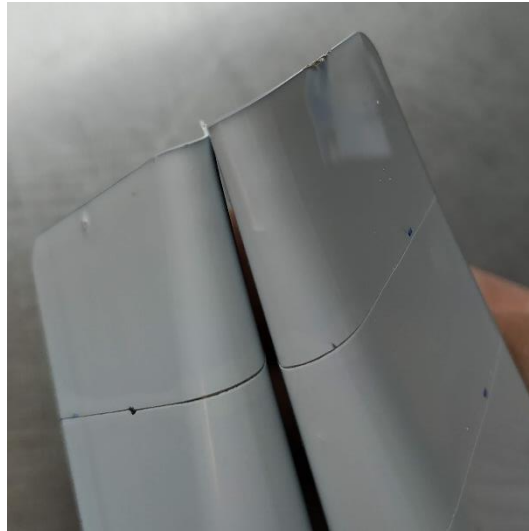


Figura G. 7: Resultado do ensaio de flexibilidade do sistema poliaspártico



Figura G. 8: Resultado do ensaio de flexibilidade do sistema epoxídico



Figura G. 9: Resultado do ensaio de flexibilidade para o sistema de poliuretano

Anexo G.5 – Impacto

Os resultados destes ensaios são apenas do sistemas poliaspártico. Encontram-se na Figura G.10 os resultados para as quedas realizadas nas 5 placas.

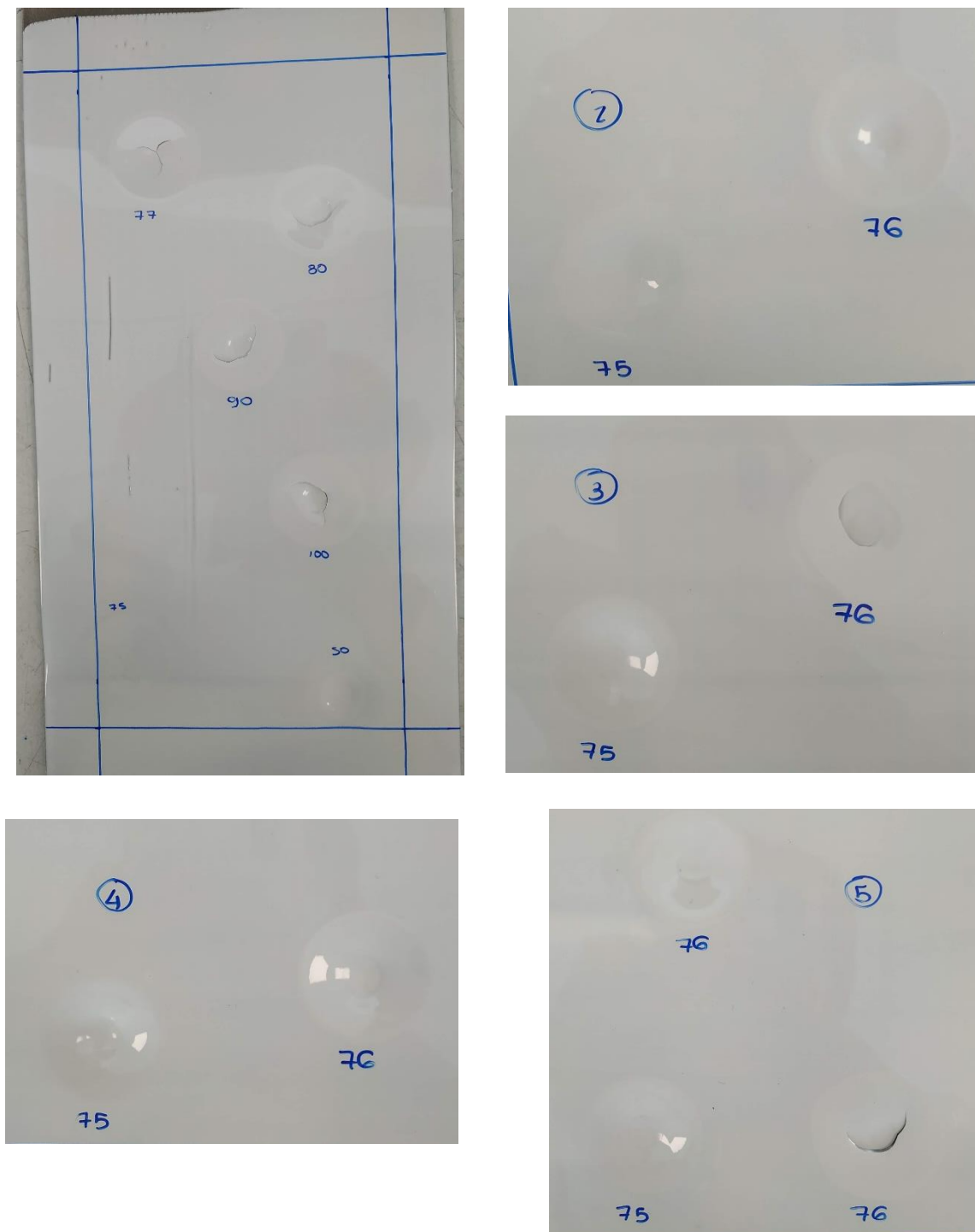


Figura G. 10: Resultados do ensaio de resistência ao impacto

Anexo G.6 – Resistência a líquidos

A Figura G.11 contém as zonas das placas de ensaios após 3 dias de contacto entre o revestimento e os líquidos escolhidos onde se verificaram danos para o sistema poliaspártico.

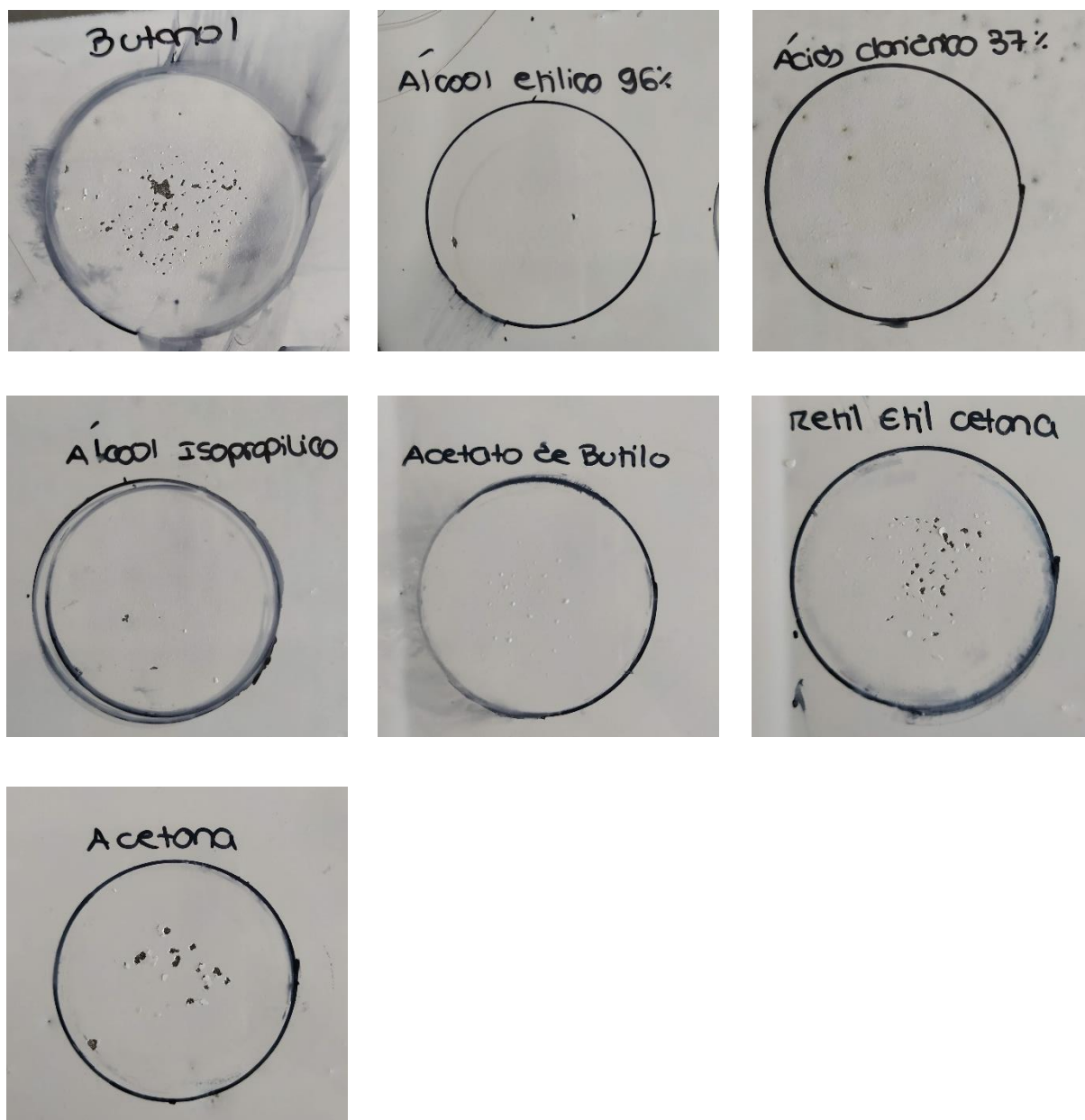


Figura G. 11: Resultados do ensaio de resistência a líquidos