

Estudo de Esmalte Estufa Aquoso

Sara Raquel Grade do Rosário

Julho 2010

Orientação: Doutora Margarida Ribeiro (ISEP) e Eng^a Sandra Cunha (Barbot)

“Não vos aconselho o trabalho, mas a luta.

Não vos aconselho a paz, mas a vitória!

Seja o vosso trabalho uma luta!

Seja vossa paz uma vitória!”

Nietzsche

Agradecimentos

A escrita do presente documento, não representa apenas o resultado de extensas horas de estudo, reflexão e trabalho, é igualmente o culminar de um objectivo académico a que me propus e que não seria possível sem os pequenos passos de muitas pessoas a quem quero expressar a minha gratidão.

O meu primeiro agradecimento é dirigido à empresa Barbot, pela oferta de estágio proporcionada aos alunos de mestrado em Engenharia Química e que me proporcionou a realização da tese em ambiente industrial, permitindo-me adquirir experiência profissional.

À Engenheira Sandra Cunha que me orientou na empresa, expresso um agradecimento especial pela paciência, ajuda e disponibilidade sempre demonstrada. Pelo respeito e amizade com que sempre me tratou, o meu obrigada.

Ao Instituto Superior de Engenharia do Porto, em particular na pessoa da Engenheira Margarida Ribeiro, que me orientou na concretização do estágio. Pelo conhecimento, pelos ensinamentos e pelo apoio, o meu obrigada.

A todas as pessoas que se cruzaram comigo durante o estágio, e que me proporcionaram, para além da experiência técnica e profissional, a oportunidade de criar relações de amizade. Pelos conhecimentos que me transmitiram, pela disponibilidade sempre demonstrada, e pelo respeito e amizade com que me trataram, o meu obrigada.

À Engenheira Filipa, à Ana e à Eugénia que conheci na Barbot, foram colegas, apoio e incentivo em cada dia. Por tudo isto e principalmente pelo sentimento de carinho e amizade que sempre demonstraram e que eu nutro por vós, o meu obrigada.

Aos meus amigos, aqueles com quem partilhei e partilho todos os momentos da minha vida, pela coragem, carinho, amor e amizade que me oferecem, o meu obrigada.

À minha família, pela tolerância, compreensão e carinho que me foram dando ao longo de todas as etapas da minha vida e com quem sempre posso contar, o meu obrigada.

Ao Paulo, meu namorado e amigo, pela compreensão, pelo incentivo, por todos os momentos de felicidade que me proporciona e por me ajudar cada dia a crescer mais e mais, o meu muito obrigada.

Por fim, o meu maior e sentido agradecimento é dedicado aos meus pais, Rosa Maria Grade e Fernando Rosário, não só pelo facto de me terem visto nascer e crescer, mas também por me inculcarem valores como o amor, a amizade, o carinho, a dedicação e a realização pessoal e profissional, que regem a minha vida. Pela dedicação, pelo esforço e por estarem ao meu lado em todos os momentos da minha vida, um grande beijinho e muito obrigada.

Sara Grade

Sumário

A crescente preocupação com o meio ambiente leva as empresas, nomeadamente as indústrias de tintas, a tomar medidas que reduzam as emissões de COV e os efluentes a tratar. Nesse sentido, pretende-se com este estudo substituir um esmalte de estufa de base solvente por um esmalte de estufa de base aquosa.

Inserido no âmbito da disciplina dissertação/estágio do Mestrado em Engenharia Química – Tecnologias de Protecção Ambiental, o estágio decorreu nas instalações da empresa Barbot - Indústria de Tintas S.A, onde foram realizados estudos e procedimentos laboratoriais com vista aos objectivos propostos.

O esmalte de estufa aquoso resulta da combinação entre resinas alquídicas e melaminas ou da combinação entre resinas de poliéster e resinas de melamina. Foram estudados os dois casos, bem como diferentes proporções entre resinas. As formulações utilizadas tinham por base a informação adquirida junto dos fornecedores e dos resultados que se iam obtendo.

O estudo foi realizado por fases. Na primeira estudaram-se três tipos de resinas alquídicas, três tipos de resinas poliéster e quatro tipos de resinas melamina. Os ensaios realizados diferiam também nas proporções entre resina alquídica ou poliéster e resina melamina. Avaliaram-se as características de viscosidade, densidade, brilho e dureza, concluindo-se que a melhor combinação é de 80% de resina alquídica para 20% de resina melamina e 91% de resina poliéster para 9% de resina melamina. A resina alquídica mais adequada foi a Alquídica A ou Alquídica C, a resina de poliéster mais adequada foi a Poliéster B e a resina melamina mais adequada foi a Melamina C ou Melamina D.

Na segunda fase foi feita uma selecção dos esmaltes com base nas características de brilho e dureza. Foram seleccionados os ensaios com que se obtiveram maiores valores para estas características. Nesta fase foram realizados testes aos escorridos, às resistências químicas (a solventes, óleo lubrificante e detergentes), às resistências mecânicas (embutido, mandril e impacto), à resistência a quente, à aderência, à resistência ao nevoeiro salino, ao QUV (e ao QSun (equipamento para avaliação de envelhecimento acelerado), e calcularam-se os valores de PVC (Concentração de Pigmentos em Volume) e custo de matérias-primas. Dos testes realizados concluiu-se que os esmaltes de estufa aquosos têm boa resistência química e mecânica, e têm muito boa aderência. São esmaltes do tipo semi-brilho de acordo com o PVC e o custo de matéria-prima é de cerca de 2,50€/L.

Finalmente procedeu-se a uma terceira fase, onde foram seleccionadas quatro formulações que reuniam um maior número de características favoráveis. Seleccionaram-se

assim as combinações: 89% resina Alquídica A para 11% resina Melamina B; 80% resina Alquídica A para 20% resina Melamina D; 91% resina Poliéster B para 9% resina Melamina C e 80% resina Alquídica C para 20% resina Melamina D. Tendo em conta que a selecção do produto é feita consoante as características que o cliente pretende, pode-se seleccionar um destes quatro produtos, usufruindo da sua melhor característica e tentando otimizar as restantes.

Palavras-chave: Esmaltes aquosos, Esmaltes de estufa.

Abstract

The growing concern with environment leads many companies, including paints industries, to take measures that can reduce the emission of VOCs or the effluents to be treated. Considering this fact, the aim of the following study is to replace solvent-based stove enamel by aqueous stove enamel.

In the frame of the subject Dissertation / Stage of the Masters in Chemical Engineering - Technologies for Environmental Protection, the work was developed at the facilities of Barbot - Paint Industry SA, where there were carried laboratorial studies and procedures with a view on the proposed objectives.

Aqueous stove enamel results from the combination of alkyd resins and melamine or from the combination of polyester resins and melamine resins. Both cases were studied as well as their different ratios. The formulations used were based on the information obtained from the suppliers and from the results that were produced.

The study was conducted in different stages. In the first stage, it was studied three kinds of alkyd resins, three kinds of polyester resins and four kinds of melamine resins. The tests also differed in terms of the proportions between alkyd resin or polyester resin and melamine resin. It was evaluated their viscosity, density, brightness and hardness. The study found that the best combination is 80% of alkyd resin to 20% of melamine resin and 91% of polyester resins to 9% of melamine resin. It was concluded that the most appropriate alkyd resin were the alkyd A or alkyd C, the most appropriate polyester resin was polyester B and the most appropriate melamine resin were melamine C or melamine D.

In the second stage, there was made a selection of enamels where the tests that showed best results in brightness and hardness were selected. At this stage there were made several tests to understand the performance of each enamel selected. Therefore, it was made sagging test, and tests to chemical resistance (solvents, lubricating oil and detergents) and to mechanical resistances (inlay, chuck and impact). The resistance when hot, adherence, salty fog resistance and solar radiation exposure (QUV and the QSUN) was also made.

Then there were calculated the values of PVC and cost. Based on these tests, it was concluded that the aqueous stove enamels have good chemical and mechanical resistance and very good adhesion. They are enamels of the kind of semi-gloss according to the PVC and the cost of formulation is about 2.50 €/L.

In the end, we proceeded to the third stage where they were selected four tests that met the highest number of favorable characteristics. The combinations were selected as

follow: 89% Alkyd resin A to 11% Melamine resin B (Test 4); 80% Alkyd resin A to Melamine resin D (Test 11); 91% Polyester resin B to 9% Melamine resin C (Test 17) and 80% Alkyd resin C to 20% Melamine resin D (Test 20). Considering that the product selection is made according to what the client wants, we can choose one of these four products making use of their best characteristic and trying to improve the others.

Keywords: aqueous enamels, stove enamels

Índice

1.	Introdução	1
1.1	Apresentação da Empresa.....	1
1.2	Enquadramento do estágio.....	2
1.3	História da indústria de tintas	4
2.	Tinta e Esmalte	5
2.1	Composição.....	5
2.1.1	Veículo fixo.....	5
2.1.2	Veículo volátil.....	7
2.1.3	Pigmentos	7
2.1.4	Pigmentos Auxiliares	8
2.1.5	Aditivos	8
2.2	Formulação de uma tinta.....	9
2.2.1	Proporção dos constituintes da tinta.....	9
2.2.2	Fases da formulação	10
2.3	Formação da película seca	12
2.4	Avaliação das características da tinta	13
2.4.1	Características do produto final (tinta).....	13
2.4.1.1	Viscosidade	14
2.4.1.2	Densidade.....	16
2.4.1.3	Escorridos.....	17
2.4.2	Características da película seca.....	17
2.4.2.1	Brilho	17
2.4.2.2	Dureza.....	18
2.4.2.3	Resistências químicas	19
2.4.2.4	Resistências mecânicas.....	19
2.4.2.5	Resistência ao envelhecimento acelerado.....	20
2.4.2.6	Resistência à corrosão acelerada	22
2.4.2.7	Resistência a quente	23
2.4.2.8	Aderência.....	23
3.	Estudo de formulações e Análise às características dos esmaltes	25
3.1	Estudo dos diferentes tipos de resina de melamina quando combinada com resina Alquílica A e da melhor proporção entre elas.....	28

3.1.1	Procedimento	28
3.1.2	Análise de resultados	30
3.2	Estudo da proporção entre resina Poliéster A com a resina Melamina B	35
3.2.1	Procedimento.....	35
3.2.2	Análise de resultados	36
3.2.3	Formulação rectificada	38
3.3	Estudo da combinação entre resina de Poliéster A com resina Melamina C	39
3.3.1	Procedimento	39
3.3.2	Análise de resultados	40
3.4	Estudo da combinação entre resina Poliéster B com resina Melamina C.....	41
3.4.1	Procedimento.....	41
3.4.2	Análise de resultados	43
3.4.3	Formulação rectificada	43
3.5	Estudo da combinação entre resina Alquílica B com a resina Melamina D	45
3.5.1	Procedimento	45
3.5.2	Análise de resultados	47
3.6	Estudo da combinação entre resina Poliéster C com a resina Melamina D	48
3.6.1	Procedimento	48
3.6.2	Análise de resultados	49
3.7	Estudo da combinação entre resina Alquílica C com a resina Melamina D	50
3.7.1	Procedimento	50
3.7.2	Análise de resultados	51
4.	Primeira fase de selecção dos esmaltes produzidos.....	53
4.1	Análise dos resultados aos escorridos.....	54
4.2	Análise de resultados das resistências químicas	55
4.3	Análise de resultados das resistências mecânicas	57
4.4	Análise dos resultados das resistências a quente	58
4.5	Análise dos resultados aos testes de aderência	59
4.6	Análise de resultados da resistência ao QUV.....	61
4.7	Análise de resultados da resistência ao QSun	62
4.8	Análise de resultados da resistência ao Nevoeiro Salino	63
4.9	Estudo do PVC e custo dos esmaltes produzidos	64
5.	Segunda fase de selecção dos esmaltes produzidos.....	67
6.	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	71
	Bibliografia	75

Anexos.....	79
Anexo A – Resistências químicas.....	80
Anexo B – Resistências QUV	82
Anexo C – Resistências QSun	83

Índice de figuras

Figura 1.1 - Pinturas rupestres desenhadas nas paredes das cavernas	4
Figura 2.1 – Representação esquemática da reflexão de luz em tintas	10
Figura 2.2 – Esquema representativo da formulação de uma tinta	11
Figura 2.3 – Régua de dispersão	11
Figura 2.4 – Copos para determinação da viscosidade	14
Figura 2.5 – Viscosímetro de Stormer	14
Figura 2.6 - Viscosímetro Brookfiel	15
Figura 2.7 – Viscosímetro ICI	15
Figura 2.8 - Curva de escoamento típica de uma tinta	15
Figura 2.9 - Picnómetro para determinação da densidade de uma tinta	16
Figura 2.10 - Aplicador para avaliar escorridos	17
Figura 2.11 – Medidor de dureza Persoz e Konig	18
Figura 2.12 – Aparelhos para determinação da resistência mecânica: a) Impactómetro Brave b) Mandril Cónico, c) equipamento para determinação de embutido	20
Figura 2.13 – Câmara de QUV	21
Figura 2.14 – Câmara de QSun	21
Figura 2.15 – Câmara de Nevoeiro Salino	22
Figura 2.16 – Equipamento utilizado para realizar o teste de aderência	23
Figura 3.1 – Esquema das primeiras quatro séries de ensaios realizadas laboratorialmente	29
Figura 3.2 - Esquema da quinta série de ensaios realizadas laboratorialmente	36

Figura 3.3 - Esquema do ensaio 16 realizado laboratorialmente	40
Figura 3.4 - Esquema do ensaio 17 realizado laboratorialmente	42
Figura 3.5 - Esquema do ensaio 18 realizado laboratorialmente	46
Figura 3.6 - Esquema do ensaio 19 realizado laboratorialmente	48
Figura 3.7 - Esquema do ensaio 20 realizado laboratorialmente	50

Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Relação entre PVC e brilho [14]	10
Tabela 2.2 – Principais características de alguns processos de aplicação de revestimentos orgânicos [13]	16
Tabela 2.3 – Classificação dos resultados do teste de aderência [adaptação da norma ISO 2409:1992]	24
Tabela 3.1 – Características das resinas alquídicas utilizadas	26
Tabela 3.2 – Características das resinas poliéster utilizadas	26
Tabela 3.3 – Características de reactividade das melaminas utilizadas	27
Tabela 3.4 - Formulação base e formulação rectificada pela adição de anti-espuma	30
Tabela 3.5 – Características do esmalte de base solvente e dos esmaltes produzidos nas duas primeiras séries de ensaios	31
Tabela 3.6 - Características do esmalte de base solvente e dos esmaltes produzidos nas séries 3 e 4	32
Tabela 3.7 – Formulação utilizada nos ensaios da série 5	35
Tabela 3.8 – Características do esmalte base solvente e dos esmaltes produzidos na série 5	37

Tabela 3.9 – Formulação utilizada no ensaio 13.1	38
Tabela 3.10 – Características do esmalte formulado no ensaio 13.1	38
Tabela 3.11 – Formulação utilizada no ensaio 16	39
Tabela 3.12 – Características do esmalte de base solvente e do esmalte formulado no ensaio 16	40
Tabela 3.13 – Formulação inicial e rectificada utilizada no ensaio 17	42
Tabela 3.14 – Características do esmalte de base solvente e do esmalte formulado no ensaio 17	43
Tabela 3.15 – Formulação do ensaio 17.1	44
Tabela 3.16 – Características do esmalte formulado no ensaio 17.1	44
Tabela 3.17 – Formulação utilizada no ensaio 18	46
Tabela 3.18 – Características do esmalte de base solvente e do esmalte formulado no ensaio 18	47
Tabela 3.19 – Formulação utilizada no ensaio 19.....	49
Tabela 3.20 – Características do esmalte de base solvente e do esmalte formulado no ensaio 19	49
Tabela 3.21 – Formulação utilizada no ensaio 20	51
Tabela 3.22 – Características do esmalte de base solvente e do esmalte formulado no ensaio 20	51
Tabela 4.1 – Resultados obtidos dos testes de escorridos	54
Tabela 4.2 – Resultados obtidos para os testes de resistência química	55

Tabela 4.3 – Comportamento das películas secas dos esmaltes relativamente às resistências mecânicas	57
Tabela 4.4 – Aspecto visual dos testes à resistência a quente	58
Tabela 4.5 – Resultados referentes aos testes de aderência	59
Tabela 4.6 – Resultados relativos ao teste de resistência ao QUV	61
Tabela 4.7 – Resultados relativos ao teste de resistência ao QSun para 100horas	62
Tabela 4.8 – Resultados após exposição da película seca ao Nevoeiro Salino	63
Tabela 4.9 – Valores de PVC e Custo das matérias-primas dos esmaltes produzidos	64
Tabela 5.1 – Formulação utilizada no ensaio 11.1	68
Tabela 5.2 – Resultados dos testes realizados ao ensaio 11.1	68
Tabela A.1 – Comportamento das películas secas dos esmaltes quando em contacto com determinados reagentes químicos	80
Tabela B.1 – Resultados obtidos para resistência ao QUV de 100 em 100 horas	82
Tabela C.1 – Resultados obtidos para resistência ao QSun de 100 em 100 horas	83

1. Introdução

1.1 Apresentação da Empresa

A Empresa Barbot – Indústria de tintas S.A., foi fundada em 1920 por Diogo Barbot. Em 1982 deu-se a expansão, com a transferência das suas instalações do Porto para Vila Nova de Gaia. Este alargamento culmina com a quadruplicação dos armazéns e abertura de uma nova fábrica em Canelas. Actualmente o Presidente do conselho de Administração é o Doutor Carlos Barbot, que garante a continuidade do projecto desenvolvido até então.

Em 1991, a Barbot implementou o Programa de Qualidade Total, tendo obtido a sua primeira Certificação (NP EN ISO 9002) pelo Instituto Português da Qualidade em 1994. Em 2001, a Barbot é distinguida com o galardão Trabalho Seguro que reconhece a aposta feita na criação de excelentes condições de Higiene e Segurança para os seus funcionários. No ano de 2003, a empresa atinge o grau mais elevado de qualidade, obtendo a Certificação segundo a norma NP ISO 9001:2000.

O ambiente não foi esquecido no que respeita aos valores da empresa, e como tal a qualidade ambiental Barbot é parte integrante de um conceito de qualidade total. Deste modo, a qualidade dos produtos é inseparável da qualidade e da responsabilidade das políticas ambientais.

A Barbot está empenhada em respeitar e preservar o meio ambiente através de uma política de gestão ambiental integrada com a certificação da Qualidade (NP ISO 9001:2000).

Neste domínio, a Barbot tem como objectivo eliminar os impactos negativos no meio ambiente resultantes da sua actividade, através da produção e desenvolvimento de produtos não agressivos para o ambiente, do tratamento de resíduos industriais e da redução da emissão de Compostos Orgânicos Voláteis (COV).

Actualmente a empresa e a marca Barbot são uma referência no mercado português. A empresa está colocada entre as três primeiras empresas de tintas do mercado nacional e continua a apostar na melhoria dos seus produtos e serviços para ser cada vez mais a marca líder no segmento da decoração e renovação de interiores.

1.2 Enquadramento do estágio

O estágio foi realizado no âmbito da disciplina dissertação/estágio do Mestrado em Engenharia Química – Tecnologias de Protecção Ambiental pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP). Decorreu num período coincidente com o segundo e terceiro trimestres lectivos (seis meses), nas instalações da empresa Barbot - Indústria de Tintas S.A.

Foi desenvolvido segundo as seguintes etapas:

- *Estabelecimento de contacto* – O estágio foi proposto aos alunos de mestrado pelo ISEP, em parceria com a empresa Barbot. Uma vez que várias pessoas concorreram ao lugar, foi realizada uma entrevista pela Engenheira Sandra Cunha (responsável na empresa pelo estágio desenvolvido), da qual foi seleccionada uma pessoa.
- *Pesquisa bibliográfica* – Uma vez estabelecido o primeiro contacto seguiu-se um período de pesquisa. Durante as primeiras semanas (2-3) de uma forma mais exaustiva, prolongando-se ao longo do estágio.

Apresenta-se no capítulo 2 um resumo alargado.

- *Desenvolvimento do tema* – [Inicialmente, foi feita uma apresentação quer ao pessoal, quer às instalações.] O estágio decorreu essencialmente no laboratório da empresa, onde foi desenvolvida a parte experimental.

Nos capítulos 3, 4 e 5 encontra-se de uma forma detalhada o trabalho desenvolvido no laboratório. Pode ler-se nestes capítulos a descrição das fases do estudo do esmalte de estufa aquoso, com indicação das formulações utilizadas, principais problemas que foram surgindo aquando das formulações usadas nos diversos ensaios e os resultados obtidos dos diversos testes realizados a fim de determinar as características dos esmaltes produzidos.

No capítulo 6 encontram-se as principais conclusões, bem como sugestões para futuros desenvolvimentos, que envolvem aspectos não abordados ou que não foram completamente esclarecidos ao longo deste trabalho e que podem contribuir para aprofundar o conhecimento da temática abordada.

O principal objectivo foi o estudo/formulação de um esmalte de estufa aquoso, no intuito de o substituir por outro já existente de base solvente.

O esmalte que se pretende estudar surge devido à crescente preocupação com o ambiente, uma vez que, no que se refere à indústria de tintas, a redução da emissão de COV (compostos orgânicos voláteis) tem particular importância pois esta é, directa e indirectamente, uma fonte importante de poluição, entre outras razões, devido à emissão de quantidades significativas de solventes para a atmosfera. A maior parte destes solventes

são emitidos durante a aplicação e secagem das tintas. Para além da poluição atmosférica, a emissão de COV, afecta a saúde do trabalhador durante a fase de construção do edifício e reduz a qualidade do ar presente no interior do edifício, prejudicando a saúde dos seus usuários. [1, 2, 3, 4].

No mundo inteiro, a obtenção de tintas ambientalmente amigáveis tem sido uma das principais linhas de pesquisa, o que levou a mudanças significativas na formulação, produção e aplicação desses produtos.

Actualmente pretende-se: substituir os solventes orgânicos pela água; produzir as chamadas tintas em pó, a fim de proteger quem as aplica dos efeitos tóxicos; e, produzir tintas com elevados teores em sólidos a fim de reduzir a utilização de produtos tóxicos. Assim, as opções para a redução de COV são:

- Substituição dos produtos de base solvente por produtos aquosos;

É teoricamente possível substituir os restantes produtos de base solvente tradicionais por produtos de base aquosa. No entanto, para certas aplicações, os últimos não atingem a qualidade e o rendimento necessários. Os produtos de base solvente têm por vezes as seguintes vantagens: melhor aplicação e secagem em condições adversas (ex. baixa temperatura, elevada humidade); melhor rendimento em substratos difíceis; melhor aplicabilidade; ao nível de comportamento da película apresentam melhores resistências (ex: resistência mecânica ou química) e melhor aparência estética.

- Redução do teor de solventes nos produtos de base solvente (sempre que os produtos aquosos não atinjam a qualidade requerida pelos consumidores);

É possível produzir produtos de base solvente com um baixo teor de solventes e podem ser usadas tecnologias modernas de alto teor em sólidos para formular produtos que oferecem muitos dos atributos dos produtos tradicionais de base solvente, mas com um teor significativamente reduzido de solventes. Embora sejam mais caros e tenham uma secagem mais lenta, os produtos com baixo teor de solventes podem desempenhar um papel importante na redução das emissões de COV.

- Redução do teor de solventes nos produtos aquosos

A utilização de solventes em tintas de base aquosa pode ter um efeito prejudicial no desempenho do produto final, no entanto, a redução da quantidade de solventes nos produtos aquosos é importante, mas não primordial na minimização das emissões de COV. [1, 2, 3, 4]

1.3 História da indústria de tintas

A utilização de tintas remonta à idade da pedra, altura em que o Homem utilizava carvão e giz para representar as figuras que se encontravam nas suas cavernas. Só mais tarde, o Homem começou a utilizar uma mistura de terras coloridas amassadas com água. No entanto, esta mistura decompunha-se com facilidade, devido à humidade, e o Homem começou a empregar outros produtos naturais, como gorduras de animais, resinas, cera de abelha, etc., conseguindo desta forma que a massa se fixasse melhor às superfícies onde era aplicada.



Figura 1.1 - Pinturas rupestres desenhadas nas paredes das cavernas.

Podemos dizer que o paleolítico superior foi o berço da tecnologia das tintas que, durante muitos séculos, permanecerá, como começou, ligada à expressão artística das crenças do homem e de múltiplos aspectos da vida humana. [1, 5]

Nos finais do século XVIII e princípios do século XIX surgem na Europa as primeiras fábricas de tinta. Certo é que se mostravam muito rudimentares, com aparelhos muito primitivos, no entanto, foram surgindo avanços muito significativos na quantidade de produtos disponíveis no mercado.

O grande desenvolvimento da indústria de tintas dá-se no século XX. Desde então transformou-se muito rapidamente de uma indústria quase artesanal numa indústria altamente sofisticada, quer em termos técnicos, quer em termos estruturais. [1] O aparecimento e desenvolvimento da química orgânica que permitiu a produção por via sintética de muitos produtos já conhecidos e o aparecimento de outros, e o aumento da procura de tintas por indústrias nascentes que necessitavam de materiais de secagem rápida e grande durabilidade para proteger e decorar os seus próprios produtos, foram factores que contribuíram de uma forma decisiva para o desenvolvimento da indústria das tintas.

Actualmente é já um conceito adquirido que o papel da tinta, ou se quisermos de pintura, não se pode limitar a aspectos meramente decorativos, existindo sempre uma finalidade simultânea de protecção. [1, 5, 6]

2. Tinta e Esmalte

Uma tinta é, segundo a norma NP-42 1982, uma composição pigmentada líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição, dispersão em produtos voláteis ou fusão, é convertível ao fim de certo tempo, numa película sólida, continua, corada e opaca. [1]

Um esmalte é uma tinta com propriedades aprimoradas de dureza e brilho, normalmente aplicada a substratos metálicos e ferrosos.

2.1 Composição

Uma tinta é composta por:

- Veículos
 - Fixos (Resinas)
 - Volátil (Solventes e Diluentes)
- Pigmentos
 - Pigmentos
 - Pigmentos auxiliares (cargas)
- Aditivos (secantes e outros)

2.1.1 Veículo fixo

Os veículos fixos são o conjunto de componentes das tintas, vernizes ou produtos similares que permitem a formação da película sólida. São também designados por ligantes e são responsáveis por estabelecer a ligação entre as partículas de pigmento na película de tinta seca. O ligante é o principal componente de uma tinta e assegura, após secagem, a aderência da tinta ao suporte e é responsável pelas características mais importantes de uma tinta: resistência química, resistência à abrasão e à intempérie, elasticidade, impermeabilidade à água e aos gases.

Entre os ligantes mais utilizados estão as resinas. As resinas (segundo a NP-42 1982) são substâncias orgânicas sólidas, semi-sólidas ou líquidas, amorfas, termoplásticas ou termoendurecíveis, más condutoras da electricidade, em geral insolúveis na água mas solúveis em certos dissolventes orgânicos. Quanto à origem as resinas podem ser classificadas como naturais, artificiais e sintéticas. As resinas naturais quando modificadas quimicamente são chamadas de resinas artificiais, actualmente, as mais utilizadas são as resinas sintéticas.

As resinas sintéticas resultam de reacções químicas controladas a partir de substâncias perfeitamente definidas que não possuem carácter de resina. São exemplos: as resinas epoxídicas, vinílicas, acrílicas, alquídicas, silicones, melamina – formaldeído, ureia - formaldeído. [1, 3, 5, 6, 8, 11]

Neste subcapítulo dá-se especial atenção às resinas alquídicas, de poliéster e de melamina, dado que na formulação de esmaltes de estufa aquoso, estas são as resinas utilizadas. Utilizam-se combinadas duas a duas, ou seja, alquídicas com melaminas ou poliésteres com melaminas.

Resinas: Alquídicas, Poliéster e Melamina

As resinas **alquídicas** são resinas sintéticas e podem ser definidas como substâncias resultantes de uma reacção entre um poliácido e um poliálcool. Este tipo de resinas, tem uma grande importância dada a sua versatilidade, pois podem preparar uma grande variedade de tipos adaptáveis à formulação de tintas de natureza, características e funções muito diversas. Distinguem-se essencialmente, pelas suas propriedades de durabilidade, estabilidade, adesão, secagem, bom brilho e boa resistência aos UV e ao calor.

As resinas alquídicas são obtidas por dois processos: por ácidos gordos e por alcoólize (ou monoglicéridos). As resinas que provêm da reacção de ácidos gordos originam resinas designadas de **poliésteres**, as que provêm da reacção de alcoólize são designadas por alquídicas. As principais diferenças entre as resinas de poliéster e as resinas alquídicas são o preço, a temperatura de solidificação, a versatilidade e a reactividade. As resinas de poliéster são mais caras, solidificam a baixas temperaturas, são mais versáteis e mais reactivas.

As propriedades das resinas alquídicas podem ser aprimoradas ou modificadas pela combinação com outras resinas. Quando usadas com resinas de amina (à base de ureia-formaldeído ou melamina formaldeído) produzem um filme com resistências químicas às intempéries e durezas muito boas, utilizando-se esta combinação para esmaltes de cura à estufa.

As resinas de **melamina** resultam da reacção entre a melamina, o formaldeído e o álcool butílico. Estas resinas apresentam grande resistência à acção de agentes químicos, à intempérie e à estabilidade ao calor. [9, 10]

2.1.2 Veículo volátil

O veículo volátil (segundo a NP-41) é a parte do veículo das tintas, vernizes ou produtos similares, que evapora durante o processo de secagem. A utilização do veículo volátil na composição da tinta tem por objectivo principal acertar a viscosidade a fim de facilitar a aplicação, mas também é responsável por facilitar a lacagem, conferir homogeneidade à película, melhorar a adesão ao substrato e actuar sobre a secagem.

O veículo volátil é constituído por solventes e diluentes. Os solventes são líquidos voláteis nas condições normais de secagem, capazes de dissolver o veículo fixo de tintas e vernizes. Os diluentes são líquidos voláteis, parcial ou totalmente imiscíveis com o veículo, que adicionados a uma tinta ou verniz, durante o processo de fabrico ou no momento da aplicação, lhe reduzem a viscosidade, com a finalidade de lhe conferir boas propriedades de aplicação. [1]

Os solventes e diluentes mais utilizados em tintas são: hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos; solventes clorados (cloro de metileno e tricloroetileno); álcoois (por exemplo: etanol, isopropol, isobutanol); ésteres (acetato de etilo e acetato de butilo); cetonas (por exemplo: acetona, metil etil cetona e metil isobutil cetona); e éteres e esteres glicólicos. [1, 3, 5, 6, 8, 11]

2.1.3 Pigmentos

Os pigmentos (segundo a NP-41) são substâncias sólidas, em geral finamente divididas, praticamente insolúveis no veículo, usadas na preparação de tintas com o fim de lhes conferir cor e opacidade ou certas características especiais. Distinguem-se dos corantes por estes não terem carácter opacificante. Para além da cor e opacidade, os pigmentos podem conferir outras propriedades aos revestimentos como a resistência à corrosão, à luz, ao calor, à água e a determinados compostos químicos.

As características dos pigmentos devem-se à combinação de dois efeitos: absorção e difracção da luz visível com a qual interagem. A cor é determinada fundamentalmente pela absorção da luz e a opacidade é determinada fundamentalmente pela difracção.

O pigmento mais utilizado nas tintas brancas é o dióxido de titânio, porque lhes confere brancura, luminosidade e opacidade. Para além destas características, o dióxido de titânio tem uma importante propriedade que é o facto de absorver a radiação UV, convertendo-a em radiações substancialmente menos energéticas, protegendo assim os componentes orgânicos da tinta da degradação pela radiação UV. [1, 3, 5, 6, 8, 11]

2.1.4 Pigmentos Auxiliares

Quanto aos pigmentos auxiliares designados por cargas, são substâncias inorgânicas com reduzida capacidade corante, inicialmente incluídas na formulação da tinta para a tornar mais económica. Hoje em dia conhecem-se outras vantagens que, dependendo do tipo de cargas, podem ser: resistência à abrasão, resistência química e ao fogo, isolamento térmico e acústico, melhoria da aderência, acção antiderrapante e melhoria de características reológicas (viscosidade e diminuição da sedimentação das partículas sólidas). Alguns exemplos típicos de cargas são: talco, mica, barita, calcite e sílica. [1, 3, 5, 6, 8, 11]

2.1.5 Aditivos

Os aditivos são substâncias incorporadas em pequenas quantidades às tintas, a fim de lhes alterar acentuadamente determinadas características, tais como, contribuir para facilitar o fabrico, melhorar a estabilidade da tinta, facilitar a aplicação e resolver defeitos que possam aparecer na película da tinta. Entre os aditivos mais utilizados e que são mais importantes referir aqui são: agentes anti-espuma, os molhantes e dispersantes, e os aditivos tixotrópicos e anti-sedimento.

Nas tintas de base aquosa é muito comum a formação de espuma (macro-espuma e microespuma), que resulta quer da adição de aditivos que para além de cumprir a sua função, tendem a produzir como efeito lateral e não desejável a estabilização do ar, quer do modo de fabricação da própria tinta. Um aditivo **anti-espuma** deve penetrar na lamela de espuma e distribuir-se no seu interior de uma forma contínua até que a elasticidade da lamela diminua e esta se rompa.

As partículas sólidas da tinta (pigmento e cargas), têm variadas formas e granulometrias e estão ligadas por forças coesivas que tendem a formar aglomerados. Geralmente, as superfícies destas partículas, além da presença de água, estão envolvidas em bolhas de ar, que funcionam como interface, impedindo o seu contacto com a fase líquida. Desta forma, na fase inicial da dispersão ocorre o chamado efeito de **molhagem**, que consiste na remoção do ar para facilitar o contacto entre as superfícies das partículas sólidas com o líquido. Para facilitar a dispersão e a distribuição uniforme das partículas sólidas no líquido (impedir a floculação das partículas), são utilizados os **dispersantes**, que são substâncias tensioactivas aniónicas ou catiónicas, que fazem baixar a tensão superficial.

Os **aditivos tixotrópicos** influenciam fundamentalmente a viscosidade para valores intermédios e baixos da razão de corte e nesta região têm uma forte influência sobre o espalhamento, sedimentação e tendência para escorrer de uma tintas (como veremos mais

a frente). Durante o período de tempo em que as tintas permanecem armazenadas os pigmentos e as cargas tendem a sedimentar e a formar um depósito duro no fundo da lata. A utilização destes aditivos, permite aumentar a viscosidade para baixos valores da razão de corte, o que á partida, é suficiente para resolver estes problemas. [1, 3, 5, 6, 8, 11]

2.2 Formulação de uma tinta

A formulação de uma tinta consiste em definir a proporção adequada dos seus constituintes, de modo a obtê-la com as características e propriedades desejadas. É função do objectivo da aplicação, bem como das condições ambientais. Assim, o comportamento da tinta vai depender de factores como por exemplo:

- o suporte em que se aplica;
- o modo de aplicação;
- as condições de secagem;
- as condições de exposição da tinta;
- as propriedades iniciais da película;
- a resistência química.

2.2.1 Proporção dos constituintes da tinta

Quanto à proporção dos constituintes, nomeadamente no que se refere à proporção de resina e pigmento, define-se uma relação muito importante quando se pretende formular uma tinta, designada por PVC (*Pigment Volume Content*). O PVC corresponde à concentração de pigmentos em volume e é dada pela expressão 2.1:

$$PVC = \frac{V_P}{V_P + V_R} \times 100 \quad (2.1)$$

Onde:

PVC – concentração de pigmento em volume, dada em %;

V_P – volume de pigmento, em cm^3 ;

V_R – volume de resina, em cm^3 .

A determinação do PVC é importante, pois permite concluir sobre a influência do pigmento nas características da tinta, nomeadamente, na viscosidade e no brilho. As tintas com PVC baixo, e portanto com baixo teor de pigmento e elevado teor de resina, são mais brilhantes e formam uma película lisa e impermeável. Em contrapartida, tintas com PVC alto, são tintas foscas, formam películas rugosas e permeáveis. [7, 12,13, 14] A tabela 2.1 mostra a relação entre o PVC e o brilho e a figura 2.1 ilustra o que acontece no caso de PVC baixo e PVC alto.

Tabela 2.1 – Relação entre PVC e brilho [14]

Tipo de tinta	PVC
Brilho (Gloss)	15%
Semi-brilho (Semi-gloss)	25%
Acetinada (Satin)	35%
Casca de ovo (Eggshell)	35 – 45%
Fosca (Flat)	38 – 80%

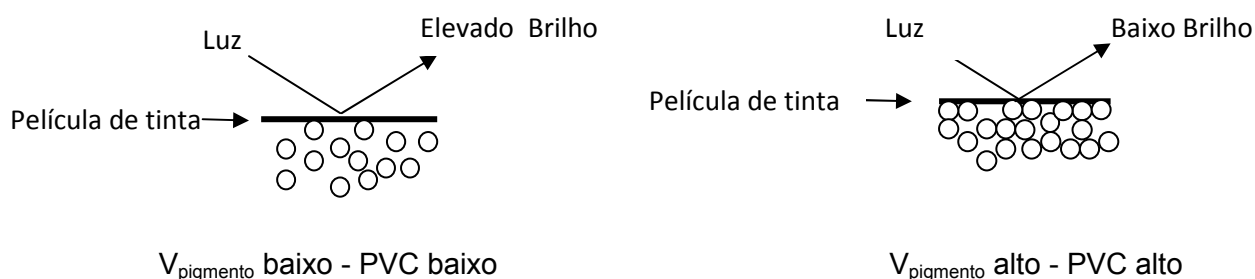


Figura 2.1 – Representação esquemática da reflexão de luz em tintas.

2.2.2 Fases da formulação

A formulação de uma tinta passa por várias fases: inicia-se pela fase da pesagem das matérias-primas, segue-se a fase da dispersão, acabamento e finalmente a avaliação dos diferentes parâmetros que definem as características das tintas. A figura 2.2 ilustra, de forma esquemática a sequência de operações para a formulação de uma tinta.

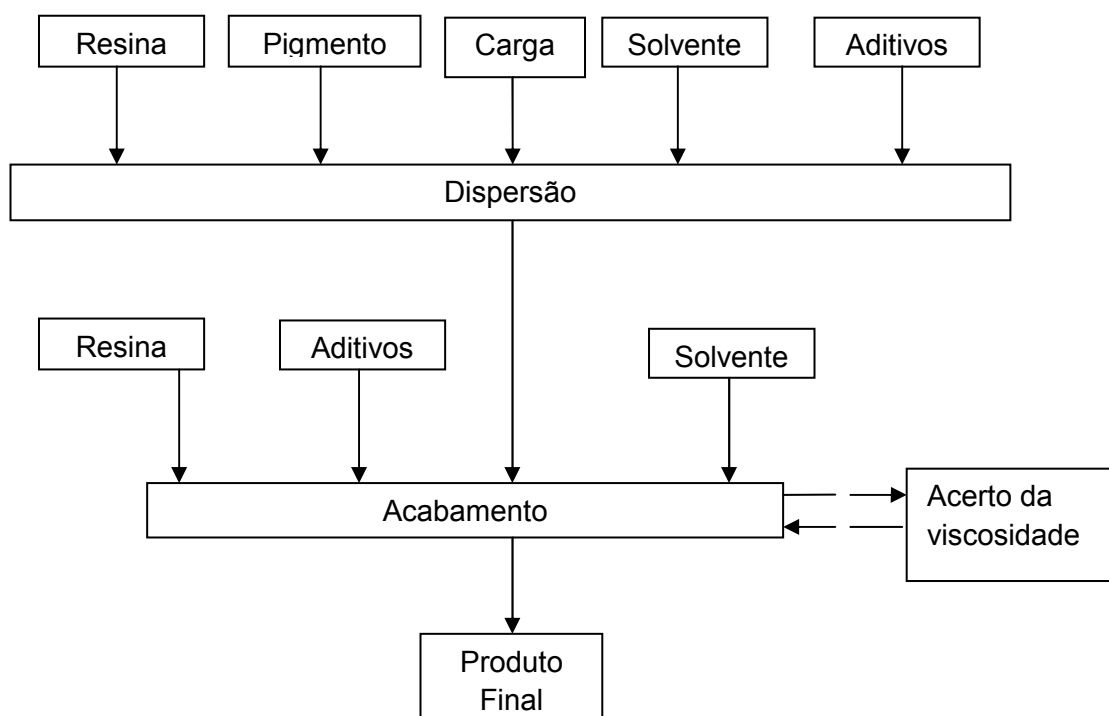


Figura 2.2 – Esquema representativo da formulação de uma tinta

A **pesagem** das matérias-primas pode ser feita manual ou automaticamente. A junção, deve ser feita sob agitação, de forma a que os pigmentos se dispersem na solução de resina. A resina para além de estabilizar a dispersão do pigmento, evita a re-agregação das partículas constituintes do pigmento e cargas.

A **dispersão** é um processo físico que consiste na separação das partículas dos pigmentos, os quais se encontram agrupados em aglomerados e cuja superfície é revestida pela resina. É realizada com o auxílio de energia mecânica com equipamentos de dispersão, como por exemplo: moinhos de bolas, moinhos de rolos, moinhos contínuos ou agitadores a alta velocidade (como foi utilizado neste trabalho). A função destes equipamentos é proporcionar uma maior interacção entre pigmento, solvente e resina. O grau de moagem é função do tipo de tinta a fabricar, por exemplo, um esmalte exige uma moagem mais fina que uma tinta plástica. O grau de dispersão é analisado com uma régua designada por régua de dispersão como a da figura 2.3.



Figura 2.3 – Régua de dispersão

O **acabamento** consiste na junção de mais quantidade de resina, solventes e aditivos para dar origem à tinta. A tinta está pronta, seguindo-se a fase de caracterização, ou seja, a determinação dos diferentes parâmetros que a caracterizam. Aprofundar-se-á este tema no sub-capítulo 2.4. [4,5]

2.3 Formação da película seca

A formação de uma película depende principalmente de dois factores: a coesão entre os constituintes do revestimento e a adesão do revestimento ao substrato. No entanto estes factores são antagónicos: se a coesão entre os constituintes for máxima, a adesão será nula. Deste modo, para se obter uma tinta bem formulada, é necessário obter-se grande aderência, sem prejudicar a coesão molecular, resultando assim uma película resistente e flexível.

Os principais mecanismos de formação de película são:

- **Evaporação do solvente:** é o mecanismo presente em quase todas as tintas de uso industrial, podendo ocorrer tanto de forma singular como conjugado com outro mecanismo em simultâneo. Este mecanismo está presente nas tintas monocomponentes e apresenta como vantagem o facto de possuir uma boa aderência entre demãos e desvantagem a própria evaporação do solvente que pode gerar bolhas, poros ou crateras na película de tinta seca, o que implica uma diminuição da impermeabilidade e por consequência uma redução da protecção anticorrosiva por barreira. Exemplos: tintas acrílicas, vinílicas e borracha clorada.

- **Oxidação:** para que tal mecanismo ocorra é necessário a presença de ligações duplas no veículo fixo da tinta. Este é o caso das resinas com óleos e derivados de óleos (linhaça, soja, coco, etc). A formação da película ocorre em virtude da evaporação dos solventes e da reacção da resina com o oxigénio do ar. Exemplos: óleos secativos, alquídicas e fenólicas a óleo modificadas.

- **Polimerização:** é o mecanismo das principais famílias de tintas de alto desempenho e alto poder impermeabilizante. O processo acontece, geralmente, por dois modos:

- polimerização térmica, que implica uma energia térmica de activação e ocorre em tintas curáveis em estufa.

Exemplos: alquídicas – melaminas , fenólicas e epóxi - fenólicas.

- polimerização por condensação, na qual as tintas são fornecidas em dois ou mais componentes (resina e o agente de cura ou endurecedor), e logo que estes componentes

são misturados dar-se-á início ao processo de polimerização. Exemplos: as tintas epoxídicas, cujos agentes de cura mais usuais são as poliaminas e poliamidas, e as tintas poliuretânicas cujo agente endurecedor são os poliisocianatos.

- **Coalescência:** este mecanismo reúne as partículas de resina, geralmente de forma esférica, após a evaporação da água e sob a acção do agente coalescente, formando películas coesas e geralmente bastante plásticas.

Exemplos: emulsão aquosa de acetato de polivinil (PVA) e as emulsões acrílicas. [6,8,10].

2.4 Avaliação das características da tinta

Quando se pretende formular uma tinta, é necessário avaliar as características da mesma, pelo que na fase final se deve proceder à realização de testes, quer ao produto formado quer à película seca formada pela tinta. No que respeita ao produto final devem ser avaliadas, entre outras, as características de teor de sólidos não-voláteis em massa, teor de sólidos não-voláteis em volume, densidade, viscosidade em diversos equipamentos, rendimento teórico, poder de cobertura, tempo de vida útil e dimensão das partículas do pigmento. No que respeita à película seca devem ser avaliadas, entre outras, as características de brilho, dureza, resistências mecânicas, aderência, resistências químicas, resistência à abrasão, espessura por demão, cor e resistências ao envelhecimento acelerado. [7]

Neste sub -capítulo, abordam-se em pormenor, no que se refere ao produto formado as características de viscosidade, densidade e escorrido. Relativamente às características da película seca aprofundar-se-á o estudo às características de brilho; dureza; resistências químicas, mecânicas e ao envelhecimento acelerado; aderência e resistência a quente.

2.4.1 Características do produto final (tinta)

Antes de iniciar qualquer ensaio é necessário que a tinta se encontre a uma temperatura normalizada de 25°C, isto para que se obtenham sempre valores nas mesmas condições. Para se ajustar a temperatura pretendida coloca-se a tinta num banho termostatzado, retirando-se quando a temperatura que registar o termómetro for a pretendida.

2.4.1.1 Viscosidade

A viscosidade é a resistência oposta ao deslocamento relativo de duas camadas infinitamente finas e infinitamente vizinhas de um fluido que se escoam de uma forma estritamente laminar. No caso de se tratar de líquidos não Newtonianos, a viscosidade é aparente e designa-se por consistência.

A empresa Barbot quando pretende desenvolver um novo produto avalia a viscosidade nos diversos equipamentos de que dispõe de forma a avaliar o comportamento das tintas nas várias gamas de tensão de corte. Desta forma, no trabalho desenvolvido a viscosidade foi avaliada em copo Ford 4, no Viscosímetro de Stormer, no viscosímetro Brookfield e no viscosímetro ICI.

A Viscosidade é medida em copo ISO 3, 4 ou 6 ou em Ford 4 (Figura 2.4), para fins de controlo de qualidade e é através desta determinação que se coloca a tinta nas viscosidades de aplicação. Os copos variam no diâmetro do orifício por onde escoam a tinta que é mais, ou menos largo.

A consistência é medida com um viscosímetro Stormer (Figura 2.5), permite obter uma ideia do comportamento da tinta na aplicação e é expressa em unidades Krebs (KU).

O viscosímetro Brookfield (Figura 2.6) permite avaliar o comportamento da tinta quanto aos escorridos. Quanto maior for o valor lido no Brookfield menor será o escorrido.

Para o estudo das viscosidades de aplicação utiliza-se o ICI (Figura 2.7). Este equipamento permite adquirir uma ideia do comportamento da tinta nas altas tensões de corte, expressa a viscosidade em Poises e a camada de tinta na superfície aplicada será tanto maior quanto maior for o valor lido no ICI.



Figura 2.4 – Copos para determinação de viscosidade



Figura 2.5 – Viscosímetro Stormer.



Figura 2.6 – Viscosímetro Brookfield.

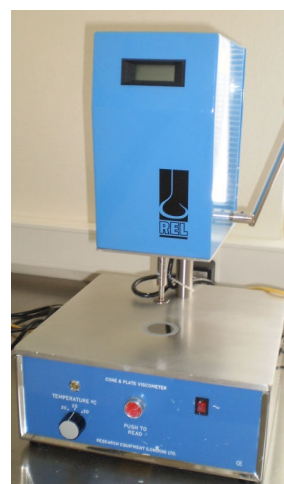


Figura 2.7 – Viscosímetro ICI.

A viscosidade é dos parâmetros mais importantes nas características da tinta, pois dela vai depender o perfil reológico da tinta. A reologia é a ciência que estuda a deformação e a fluência da matéria quando esta é sujeita a uma força externa. A magnitude desta força ou tensão de corte pode variar desde muito baixa, como a gravidade, até muito elevada, como a que se desenvolve na dispersão de uma tinta. As tintas são materiais que reagem de forma diferente consoante as tensões de corte aplicadas e as velocidades de aplicação dessas tensões. Na figura 2.8, representa-se a relação típica entre a viscosidade de uma tinta e a velocidade de deformação (ou taxa de corte) a que está sujeita.

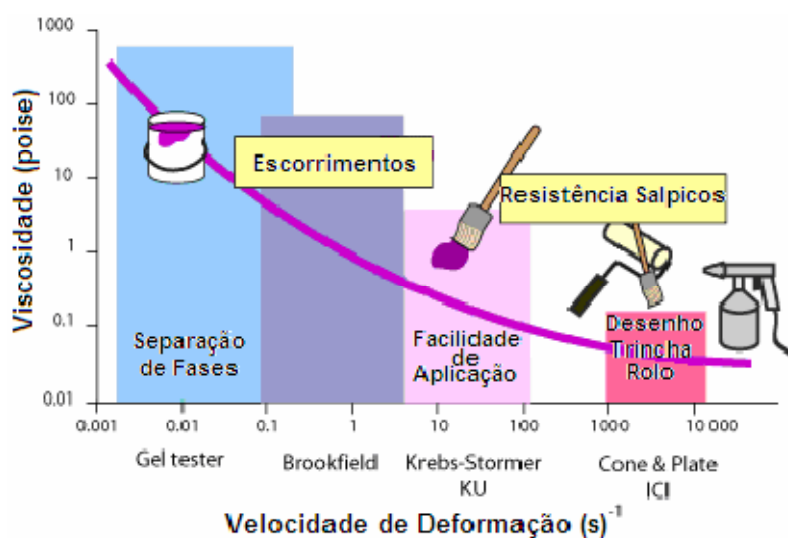


Figura 2.8- Curva de escoamento típica de uma tinta. [11]

A figura 2.8 mostra que uma tinta deve ter alta viscosidade a baixa taxa de corte (ou velocidade de deformação), para evitar que haja separação de fases e, a altas taxas de corte, deve ter baixa viscosidade para que seja uma tinta fácil de aplicar. Pode ainda verificar-se pela mesma figura que a viscosidade também varia conforme a forma de aplicação que se utiliza. Quando aplicada à pistola a tinta deve ter viscosidades mais baixas do que quando aplicada a rolo ou a trincha. [1, 5, 7, 11, 13]

A tabela 2.2 apresenta as características dos principais métodos de aplicação.

Tabela 2.2 – Principais características de alguns processos de aplicação de revestimentos orgânicos [13]*

<i>Processos</i>	<i>Características</i>
Pincel	A camada depositada apresenta sulcos causados pelas cerdas do pincel, cujos picos não são considerados como espessura definitiva da camada protectora e, portanto, representam desperdício de material, em média estimado em 20%.
Rolo	Apresenta velocidade de aplicação, porém, como no processo anterior, tende a formar camadas irregulares.
Pistola comum	Camada distendida de aspecto uniforme, porém, devido à atomização de tinta criada pelo ar comprimido, acarreta perda elevada da material.

*adaptação do livro Tintas – Métodos de controle de pinturas e superfícies]

2.4.1.2 Densidade

Um outro parâmetro avaliado na formulação de uma tinta é a densidade. A densidade é determinada laboratorialmente com um picnómetro como mostra a figura 2.9. Este parâmetro é determinado com o objectivo de converter as unidades de massa para volume, já que a formulação de uma tinta é realizada em massa e o enchimento é efectuado em volume. [1, 13]



Figura 2.9 - Picnómetro para determinação da densidade de uma tinta.

Em laboratório pesa-se a massa da tinta com o picnómetro, calculando-se posteriormente a densidade através da expressão 2.2:

$$\text{densidade} = \frac{\text{massa de tinta}}{\text{volume do picnómetro}} \quad (2.2)$$

2.4.1.3 Escorridos

Os escorridos são irregularidades locais de espessura de película, provocadas pelo gotejamento de uma tinta durante a secagem em posição vertical ou inclinada. [1] O teste de escorridos é feito em melinex (folhas transparentes) e deve ser aplicado com um aplicador como o da figura 2.10. Este aplicador vai permitir formar riscas de tinta intercaladas de riscas sem tinta e que permitirão avaliar o escorrimento de acordo com a micragem para a qual a risca sem tinta desapareceu.



Figura 2.10- Aplicador para avaliar escorridos.

As razões pelas quais podem ocorrer escorridos são: aplicação de uma demão demasiado espessa, aplicação da tinta demasiado diluída ou pelo posicionamento incorrecto na aplicação à pistola (com o bico demasiado próximo do substrato a pintar). [1]

2.4.2 Características da película seca

2.4.2.1 Brilho

O brilho é medido na película seca quando aplicada (no caso específico do esmalte em estudo) numa placa de vidro com aplicador de 100µm, após um ciclo de estufagem de 15-20 minutos em flash-off (temperatura ambiente) seguido de 30 minutos na estufa a 120°C.

O brilho é a impressão visual causada pelas propriedades reflectoras da superfície de uma película de tinta. É medido utilizando um aparelho designado por brilhómetro que mede

o brilho segundo o ângulo de incidência da luz. Na indústria de tintas, os ângulos para a medição de brilho são 20°, 60° e 85°. O ângulo de 60° é indicado para avaliações numa larga extensão de medição, variando de valores de baixo a alto brilho, bem como auxiliar na selecção e determinação de um outro ângulo específico. O ângulo de 85° é utilizado para superfícies com baixo brilho, enquanto que o ângulo de 20° é utilizado para superfícies com alto brilho (como é o caso dos esmaltes). Desta forma, as tintas são classificadas como Tintas mate ou foscas, Tintas Semi-mate, Tintas semi-brilhantes, Acetinadas, Ceras ou Tintas brilhantes consoante a norma NP4378.

2.4.2.2 Dureza

A dureza, tal como o vidro é medida na película seca quando aplicada (no caso específico do esmalte em estudo) numa placa de vidro com aplicador de 100µm, após um ciclo de estufagem de 15-20 minutos em flash-off (temperatura ambiente) seguido de 30 minutos na estufa a 120°C.

A dureza mede a capacidade de uma película seca de tinta para resistir à indentação ou penetração por um objecto sólido. Os ensaio de dureza superficial são realizados num aparelho como mostra a figura 2.11 e a dureza é determinada pelo número de oscilações realizadas pelo pêndulo sobre as superfícies pintadas entre dois ângulos definidos pelas normas NP 2400:1984. Existem dois tipos de pêndulos o Persoz e o Konig, sendo que a principal diferença entre eles é que o primeiro tem maior tendência para escorregar, sendo por isso utilizado para superfícies mais moles e o segundo apresenta maior factor de amortecimento, sendo por isso mais indicado para superfícies duras. [1, 7, 13]



Figura 2.11 – Medidor de dureza Persoz e Konig.

2.4.2.3 Resistências químicas

O estudo das resistências químicas consiste em colocar em contacto a película seca com diferentes reagentes químicos de forma a avaliar se existe ou não reacção entre o filme de tinta e o reagente em causa. Após contacto durante cerca de duas horas (para o caso do esmalte em estudo) avalia-se o aspecto da película.

No esmalte estudado, a película seca resultou da aplicação do esmalte numa chapa de ferro com aplicador de 100 μm , submetida a um ciclo de estufagem como o referido em 2.4.2.1. Os reagentes químicos utilizados foram solventes, óleo lubrificante e detergentes. A escolha dos reagentes químicos está directamente relacionada com a finalidade a que o produto se destina.

2.4.2.4 Resistências mecânicas

A resistência mecânica é avaliada segundo a resistência da película seca ao impacto, ao embutido e à dobragem, quando aplicada em chapa de ferro com aplicador de 100 μm seguida de um ciclo de estufagem como o referido em 2.4.2.1.

A resistência ao impacto é utilizada na avaliação da flexibilidade das tintas, para o efeito é utilizado um aparelho como o da figura 2.12a. A avaliação do comportamento da camada após o impacto, para defeitos como fissuras ou amassados é feita visualmente a olho nu ou com o auxílio de uma lupa. O ensaio de resistência ao embutido é realizado, para a determinação da adesão de uma camada. É avaliado com um aparelho como o da figura 2.12c, e a análise é feita de acordo com a profundidade máxima de embutido que a camada pode suportar sem sofrer fissuras. Geralmente é indicado no aparelho através de uma escala em milímetros. A dobragem é realizada com um aparelho designado por mandril. O mandril cónico (ver figura 2.12b) permite uma dobra por meio de uma alavanca sobre a extensão total do mandril cónico, o que permite de uma forma rápida avaliar a flexibilidade da película de tinta, sendo avaliado a fissuração através da medição da extensão desta com o auxílio de uma régua. [1, 7, 13]

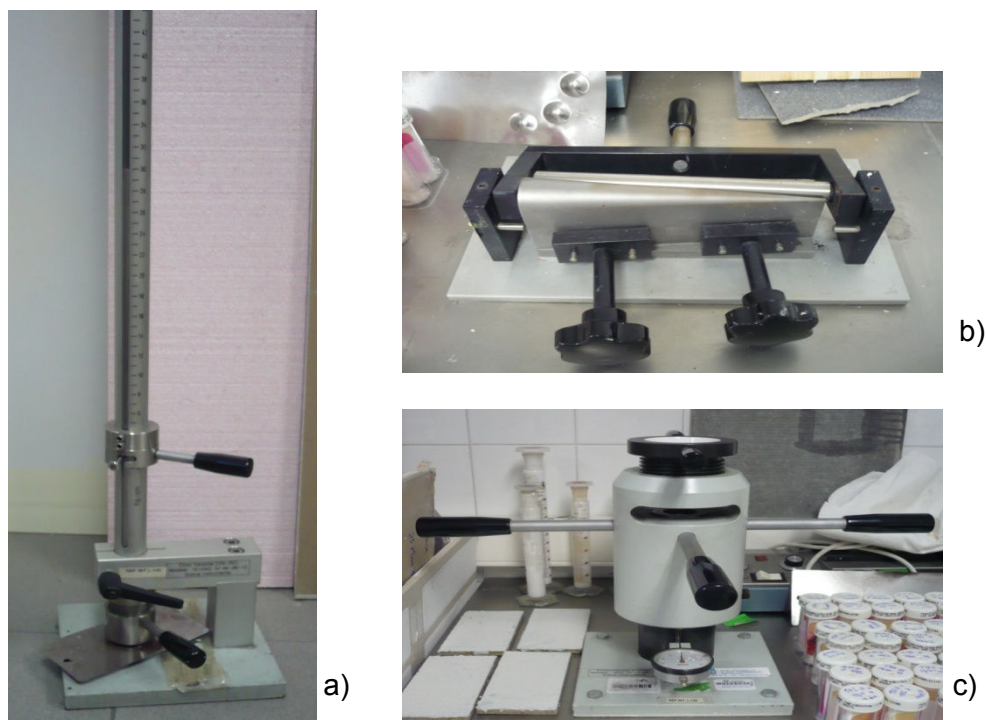


Figura 2.12 – Aparelhos para determinação da resistência mecânica: a) Impactómetro Brave, b) Mandril cónico, c) equipamento para determinação do embutido.

2.4.2.5 Resistência ao envelhecimento acelerado

A resistência ao envelhecimento acelerado é avaliado, no caso do esmalte em estudo, de acordo com o comportamento da película seca quando aplicada a 100 μm sob uma chapa de ferro. Estas chapas são submetidas a testes de resistência ao QUV e ao QSun. Estes testes diferem nas gamas de comprimento de onda que imitem. O QUV funciona a baixos comprimentos de onda ultra-violeta (de 300 – 365 nm), enquanto que o QSun simula elevados comprimentos de onda ultra-violeta, comprimentos de onda na gama do visível e do infravermelho (de 295 – 800 nm). Normalmente utiliza-se o QUV para avaliar a degradação dos polímeros e o QSun para avaliar a alteração de cor.

A câmara de QUV, apresentada na figura 2.13, permite simular os efeitos da luz solar, através de lâmpadas que emitem luz no comprimento de onda UVA e permite simular o ataque da humidade, através da condensação a quente a uma temperatura elevada. Para isso, a câmara funciona em ciclos que se repetem 24h por dia fazendo alternadamente períodos de UV e condensação. A norma em que se baseiam os testes de resistência ao QUV é a ISO 11507:2007 ASTM G 53 que regula os ciclos da seguinte forma: no ciclo de

irradiação (seco) a temperatura é de $(60 \pm 3) ^\circ\text{C}$ durante um período de 4 horas, seguindo-se um ciclo de condensação à temperatura de $(50 \pm 3) ^\circ\text{C}$ durante um período de 4 horas.



Figura 2.13 – Câmara de QUV

A câmara de QSun (Figura 2.14) mede o envelhecimento, quando a chapa é submetida à acção de uma lâmpada de arco xénon, incluindo a acção da água líquida e vapor de água, ou seja, realiza ciclos de sol e ciclos de chuva alternadamente. A exposição a ciclos de chuva é especialmente útil para analisar o choque térmico e a erosão mecânica.

Os testes realizados aos esmaltes formulados para a resistência ao QSun, seguiram a Norma EN ISO 11341:2004. A lâmpada utilizada é do tipo DAYLIGHT – Q, e os ciclos são repetidos alternadamente com a temperatura na câmara de 38°C , temperatura no painel preto de 65°C , humidade 50% e com radiação a 0.51 W/m^2 . O ciclo inicia-se no ciclo de sol durante 1h42min e segue-se o ciclo de chuva durante 18 minutos.



Figura 2.14 – Câmara de QSun

A avaliação dos testes de resistência ao envelhecimento acelerado é feita através da alteração de cor. Utiliza-se um espectrofotômetro para determinar parâmetros de luminosidade, cromaticidade e tonalidade, que relacionados de acordo com a expressão (2.3) determinam o grau de alteração de cor. Este valor deve ser inferior a 2, para que se considere que a tinta tem boa resistência à alteração de cor, caso contrário a tinta tem fraco poder de conservação de cor.

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_1)^2 + (a - a_1)^2 + (b - b_1)^2} \quad (2.3)$$

Em que:

(L - L₁) é a variação da luminosidade:

(a - a₁) é a variação da cromaticidade

(b - b₁) é a variação da tonalidade.

2.4.2.6 Resistência à corrosão acelerada

O Nevoeiro Salino mede a corrosão acelerada em câmara, ou seja, consiste em nebulizar uma solução de 5% de NaCl em água desmineralizada no interior de uma câmara, na qual estão colocadas as chapas que se pretendem estudar. O teste é feito sobre duas chapas, uma com corte em forma de cruz e outra sem corte. Após serem colocadas na estufa as chapas devem ser avaliadas periodicamente. A figura 2.15 mostra uma câmara de nevoeiro salino, e os testes realizados tem como base a norma ASTM B 117; NP ISO 7253:1999.



Figura 2.15 – Câmara de Nevoeiro Salino

A avaliação do comportamento da tinta é feita de acordo com o aspecto da chapa quanto: aos defeitos provocados na chapa (pontos de corrosão); ao enferrujamento no corte e aos empolamentos.

2.4.2.7 Resistência a quente

O teste de resistência a quente é efectuado no estudo do esmalte em causa dada a finalidade do produto, uma vez que se tem em vista um comprador e sabe-se que o local onde será aplicado o esmalte poderá sofrer fricção (poderão bater umas “chapas” nas outras) quando ainda estiver na fase de secagem.

Por este motivo, após aplicação à pistola, simulou-se a fricção entre duas chapas de ferro à saída da estufa e avaliaram-se os comportamentos do esmalte (se descascavam ou não). Salienta-se a importância de diluir o esmalte quantas vezes forem necessárias de forma a garantir que o esmalte fica com viscosidade em copo Ford 4 entre 40 e 50 segundos.

2.4.2.8 Aderência

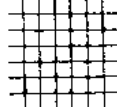
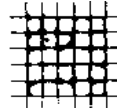
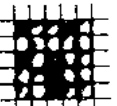
A aderência é medida na película seca, quando aplicada à pistola (no caso do esmalte em estudo) e é realizada com um aparelho como o da figura 2.16. Esta característica está directamente relacionada com a protecção do substrato, pois camadas com baixa aderência permitirão a formação de células corrosivas inter-superficiais, ou mesmo facilitarão a sua própria remoção quando a área tratada estiver exposta a condições adversas ao seu desempenho.

O método seguido segue a norma ISO 2409:1992 e consiste em efectuar cortes na película de tinta seca, de modo a se obter um quadriculado. A avaliação dos resultados é feita com base na análise visual da aparência da película seca e de acordo com a tabela 2.3. [1,7,13]



Figura 2.16 – Equipamento utilizado para realizar o teste de aderência

Tabela 2.3 – Classificação dos resultados do teste de aderência [adaptação da norma ISO 2409:1992].

Classificação	Descrição	Aparência
0	As arestas dos cortes estão completamente lisas e nenhum dos quadrados é removido.	-----
1	Descolamento de pequenas partes de revestimento nas intersecções dos cortes. A área afectada não é superior a 5%.	
2	Descolamento de revestimento nas intersecções e no interior dos quadrados. A área afectada varia de 5 a 15%.	
3	Descolamento de revestimento nas intersecções e no interior dos quadrados. A área afectada varia de 15 a 35%.	
4	Descolamento de revestimento nas intersecções e no interior dos quadrados. A área afectada varia de 35 a 65%.	
5	Grau de descamação que não pode ser incluído na classe 4 (>65%)	

3. Estudo de formulações e Análise às características dos esmaltes

O laboratório da Barbot está organizado em dois departamentos: o departamento de controlo de qualidade e o departamento de desenvolvimento.

O estágio centrou-se no departamento de desenvolvimento, contudo foi iniciado no departamento de qualidade, onde foi possível conhecer todos os procedimentos para a análise dos parâmetros quer de uma tinta quer dos diferentes produtos fabricados pela Barbot.

Uma vez conhecidos os procedimentos, procedeu-se ao estudo de esmalte estufa aquoso.

A primeira fase consistiu na determinação das características de um produto designado por Esmalte Estufa Electrostático de base solvente que a Barbot fabrica, dado que o esmalte estufa em estudo irá substituir esse produto, servindo assim como referência. É no entanto importante referir que este produto é de base solvente pelo que a comparação com o esmalte estufa aquoso que se pretende produzir é apenas indicativa.

Após esta fase, foi reunida a documentação relativa às matérias - primas utilizadas na fabricação do esmalte estufa aquoso (fichas técnicas, fichas de segurança e formulações iniciais propostas pelos fornecedores) e estudado o processo.

Os esmaltes estufa aquosos são normalmente produzidos com resinas alquídicas, poliéster e melaninas, sendo a formulação realizada com base em duas combinações destes tipos de resinas (resinas alquídicas com resinas de melamina ou resinas de poliéster com resinas de melamina). Para o esmalte que se pretende produzir, as resinas alquídicas e de poliéster são responsáveis essencialmente pela característica de brilho, e a resina de melamina é responsável essencialmente pela característica de dureza.

No presente trabalho estudaram-se três tipos de resina alquídica (A, B e C), três tipos de resina de poliéster (A, B e C) e quatro tipos de resina melamina (A, B, C e D). Estudou-se ainda, para as duas combinações de resina alquídica - resina melamina e resina poliéster - resina melamina, diferentes proporções entre resinas.

As tabelas 3.1 e 3.2 apresentam algumas características dos diferentes tipos de resinas alquídicas e poliéster, retiradas das fichas técnicas das mesmas. Na tabela 3.3 são apresentadas as principais diferenças, de reactividade e de teor de sólidos, entre as quatro resinas de melamina utilizadas.

Tabela 3.1 – Características das resinas alquídicas utilizadas.

Especificações do produto	Alquídica A	Alquídica B	Alquídica C
Percentagem de sólidos	43% ± 1	80% ± 2	75% ± 2
Propriedades		Boa dureza Elevado brilho Boa reactividade	Elevada reactividade. Boa estabilidade de armazenamento.

Tabela 3.2 – Características das resinas poliéster utilizadas.

Especificações do produto	Poliéster A	Poliéster B	Poliéster C
Percentagem de sólidos	40% ± 2	42% ± 2	45% ± 2
Propriedades		Boa dureza. Muito boa resistência ao tempo. Elevado brilho. Estável ao cisalhamento. Secagem ao ar e secagem forçada. Resistência química.	Boa dureza. Boa resistência ao tempo. Livre solvente. Bom brilho.

Tabela 3.3 – Características de reactividade das melaminas utilizadas.

	% Sólidos	Reactividade
Melamina A	90 %	- Agente ligante muito eficaz para as resinas com grupos funcionais, tais como alquídicas, poliéster ou acrílicas. - É muito reactivo e tem tendência a reacções auto-condensação a temperaturas ambiente, fornecendo filme com dureza muito boa, flexibilidade, brilho, resistência química e durabilidade ao ar livre.
Melamina B	98%	- Devido à sua alta funcionalidade e baixa tendência à auto-condensação é um agente muito eficaz de ligação; - Normalmente, para que haja estabilidade de armazenamento, a formulação de ser submetida a um ciclo de estufagem a 125 ° C; - Quando usados com resinas poliéster, em particular, pode oferecer filmes com alta flexibilidade e conformabilidade.
Melamina C	85%	- Agente ligante muito eficaz para as resinas com grupos funcionais, tais como alquídicas, poliéster ou acrílicas; - Resina adequada para uma vasta gama de sistemas industriais de base aquosa, formando filmes com boa resistência à humidade.
Melamina D	80%	- Agente ligante muito eficaz para as resinas com grupos funcionais, tais como alquídicas, poliéster ou acrílicas. - Resina com reactividade excepcionalmente rápida e tem uma alta tendência para as reacções de auto - condensação a baixas temperaturas, proporcionando filme com dureza muito boa, com resistência a solventes, brilho, resistência química e durabilidade ao ar livre.

O estudo iniciou-se pela combinação entre resinas alquídica - melamina e posteriormente a combinação entre resinas poliéster – melamina.

Nos sub - capítulos 3.1 a 3.7 apresenta-se a sequência de procedimentos e os respectivos resultados, tendo em conta que a formulação de cada ensaio teve por base os resultados das formulações anteriores e a informação obtida junto dos fornecedores.

Nesta fase, as características avaliadas sob o esmalte produzido foram os valores de viscosidade em 4 equipamentos diferentes (viscosímetro Ford 4, viscosímetro de Stormer, viscosímetro de Brookfield e viscosímetro ICI) e os valores da densidade; sob a película seca foram determinadas as características de brilho e dureza, quando aplicadas em placas de vidro, com um aplicador de 100 µm, a um ciclo de estufagem de 15 a 20 minutos à temperatura ambiente (designada por *flash-off*) e 30 minutos em estufa a 120°C.

3.1 Estudo dos diferentes tipos de resina de melamina quando combinada com resina Alquídic A e da melhor proporção entre elas

Neste primeiro estudo pretende-se avaliar o comportamento dos quatro diferentes tipos de resina de melamina (Melamina A, B, C e D) e para cada uma delas a melhor proporção entre a resina Alquídic A e resina melamina.

3.1.1 Procedimento

Foram realizadas quatro séries de ensaios que se distinguiam pelo tipo de resina de melamina (A, B, C e D). Cada série com três formulações com proporções diferentes entre a resina alquídic e a resina de melamina, à excepção da quarta série, que tem apenas duas formulações, pois as três primeiras séries permitiram conclusões definitivas. A realização das diferentes combinações permitiu fazer um maior número de combinações com o intuito de obter um conjunto de resultados o mais verdadeiro possível.

O esquema da figura 3.1 ilustra as quatro primeiras séries de ensaios.

A primeira série de ensaios foi realizada, tendo por base a formulação indicada por um dos fornecedores de resina. Contudo, aquando da realização desta série, verificou-se a formação de espuma e a existência de ar, que se mantinham por um período demasiado longo (1 a 2 dias). Por este motivo, foi necessário adicionar um anti-espuma de forma a se poder determinar correctamente os parâmetros em análise. O anti-espuma passou a ser adicionado na fase de dispersão, tendo-se o cuidado de diminuir a velocidade de agitação de forma a diminuir também a formação de ar.

A segunda série e as posteriores foram realizadas com a formulação alterada (com anti-espuma). A tabela 3.4 mostra a percentagem de cada um dos componentes utilizados na formulação base e na formulação rectificada pela adição do anti-espuma.

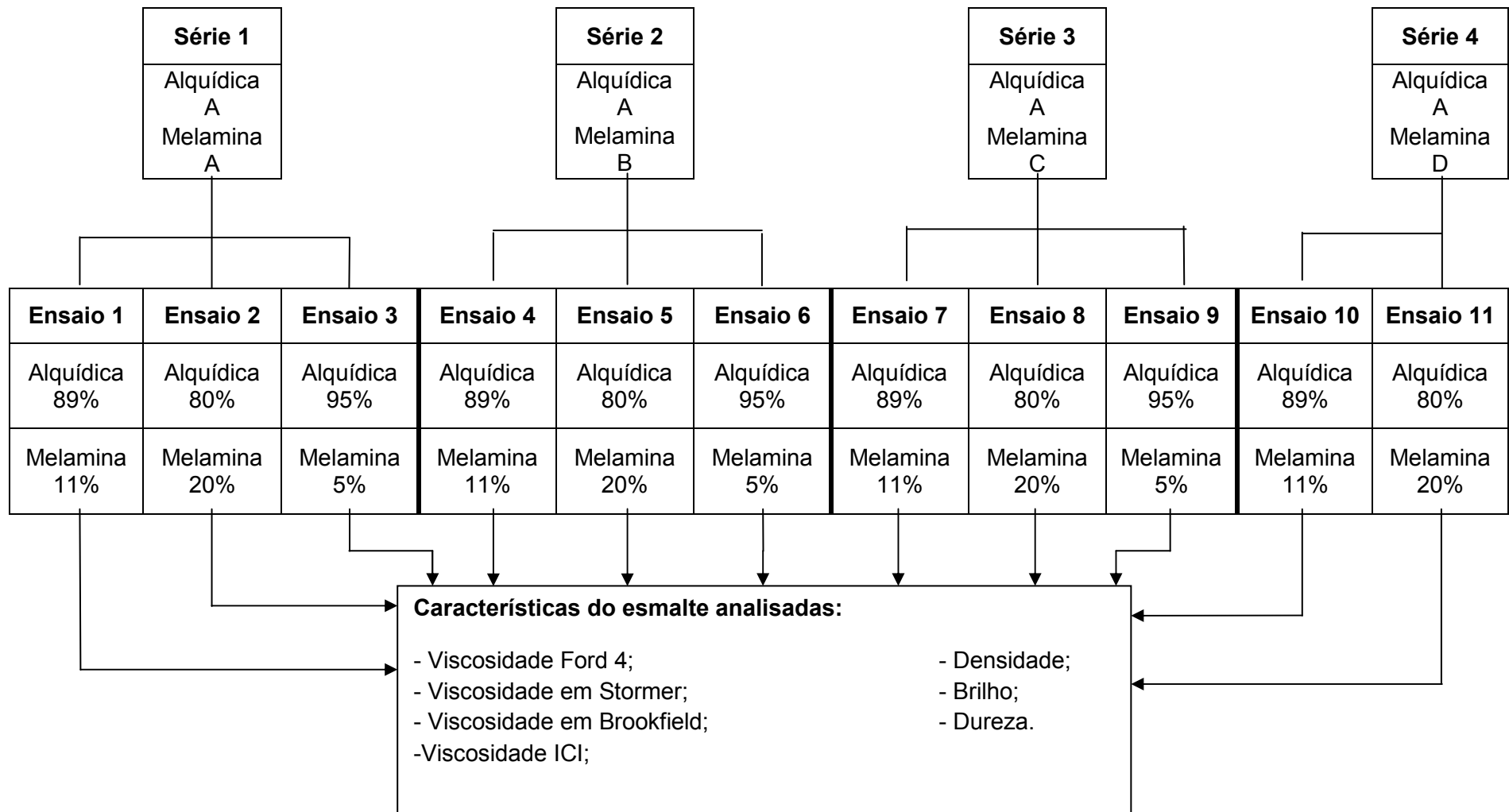


Figura 3.1 – Esquema das primeiras quatro séries de ensaios realizadas laboratorialmente

Tabela 3.4 - Formulação base e formulação rectificada pela adição de anti-espuma

Matéria Prima	% Peso	
	Fórmula base	Fórmula rectificada
Resina AlquídicA A	61,6	61,6
Resina Melamina		
Pigmento	29,7	29,7
Água	8,2	7,7
Aditivo humedecedor de substrato	0,5	0,5
Aditivo anti-espuma	-----	0,5

3.1.2 Análise de resultados

As tabelas 3.5 e 3.6 mostram os resultados dos testes realizados para determinar as características dos esmaltes produzidos. Nas mesmas tabelas, podem ainda analisar-se as características do esmalte produzido pela empresa (esmalte de base solvente) e que serviu de comparação, principalmente no que respeita a características de brilho e dureza.

Tabela 3.5 – Características do esmalte de base solvente e dos esmaltes produzidos nas duas primeiras séries de ensaios.

Características		Esmalte estufa base solvente	Série 1			Série 2			
			Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		Ensaio 5	Ensaio 6
			Alquídica A 89% Melamina A 11%	Alquídica A 80% Melamina A 20%	Alquídica A 95% Melamina A 5%	Alquídica A 89% Melamina B 11%	Alquídica A 80% Melamina B 20%	Alquídica A 95% Melamina B 5%	
Viscosidade	Ford 4 [s]	32	178	128	85	175		246	85
	ISO 6 [s]	----	55	74	----	105		133	----
	KU	55	84	81	70	88		96	72
	Brookfield [P]	1,668	10,56	9,60	9,72	16,2		16,6	5,4
	ICI [P]	0,93	2,58	3,18	1,95	2,85		3,78	1,89
Densidade		1,121	1,004	1,362	1,028	1,362		1,364	1,346
Ciclo de estufagem (Flash-off: 15-20 min)		30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 150°C	30 min 120°C	30 min 120°C
Brilho	20°	66,2	62,9	70,0	57,9	54,5	54,8	81,1	39,6
	60°	86,1	81,0	88,4	72,2	70,3	73,2	86,3	67,5
Dureza KONIG		104,0	43,3	96,0	23,3	22,3	102,6	13,7	16,0

Tabela 3.6 - Características do esmalte de base solvente e dos esmaltes produzidos nas séries 3 e 4.

Características		Esmalte estufa base solvente	Série 3			Série 4	
			Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10	Ensaio 11
			Alquídica A 89% Melamina C 11%	Alquídica A 80% Melamina C 20%	Alquídica A 95% Melamina C 5%	Alquídica A 89% Melamina D 11%	Alquídica A 80% Melamina D 20%
Viscosidade	Ford 4 [s]	32	94	91	92	79	75
	KU	55	90	72	75	72	70
	Brookfield [P]	1,668	7,467	1,753	7,4	6,76	4,83
	ICI [P]	0,93	2,52	2,91	2,49	2,43	2,34
Densidade		1,121	1,361	1,374	1,355	1,327	1,362
Ciclo de estufagem (Flash-off: 15-20 min)		30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C
Brilho	20°	66,2	30,0	49,5	88,9	70,0	80,1
	60°	86,1	78,8	92,7	96,1	91,0	94,4
Dureza KONIG		104,0	53,7	100,7	19,7	47,0	99,7

Pela análise da tabela 3.4 e 3.5, verifica-se que as viscosidades do esmalte aquoso são mais elevadas que as viscosidades do esmalte de base solvente, no entanto, este parâmetro é apenas indicativo pois o esmalte produzido deve ser diluído no momento da aplicação.

Os valores de viscosidade apresentados nas tabelas, são importantes para avaliar as características dos esmaltes numa fase mais adiantada de estudo. Contudo apresentam-se de acordo com a sequência de realização das formulações apesar de não serem alvo de uma análise crítica, também porque permite obter uma ideia se existe ou não valores discrepantes (o que não foi o caso).

Análise dos resultados da Série 1 (tabela 3.5)

Nesta série destaca-se a formulação relativa ao ensaio 2, pois comparativamente às formulações dos ensaios 1 e 3 é o que apresenta características de brilho e dureza mais próximas do esmalte de base solvente. Da análise resulta que:

- A formulação relativa ao ensaio 2 apresenta brilho a um ângulo de 20° superior em 5% e dureza inferior em 8%.
- As formulações relativas aos ensaios 1 e 3 apresentam valores de brilho e dureza inferiores, sendo que a dureza é inferiores em 58% para o ensaio 1 e 78% para o ensaio 3.

Análise dos resultados da Série 2 (tabela 3.5)

Nesta série, por comparação com o esmalte de base solvente, verificou-se que:

- A formulação relativa ao ensaio 5 apresenta brilho (a um ângulo de 20°) mais elevado em 18% e dureza inferior em 87%.
- As formulas relativas aos ensaios 4 e 6 apresentam brilho e dureza inferiores, sendo que a dureza é 79% inferior no caso do ensaio 4 e 85% no caso do ensaio 6.

Através desta análise e dado que os valores de dureza são demasiado baixos, conclui-se que este tipo de resina não parece ser o mais adequado para o tipo de esmalte que se pretende produzir.

O que poderá estar na origem destes baixos valores de dureza são as características da resina de melamina, pois a análise da ficha técnica (tabela 3.3) permitiu concluir que este tipo de resina (Melamina B) necessita de um ciclo de estufagem a 125°C. No entanto, e uma vez que o ciclo de estufagem utilizado é inferior em apenas 5°C, colocou-se o problema ao fornecedor que justificou estes resultados com o facto de a resina Melamina B ser pouco reactiva e não funcionar a baixas temperaturas (considera-se 120°C baixa temperatura quando se trata de produtos de cura em estufa). De forma a confirmar esta informação fez-se uma aplicação do esmalte do ensaio com que se obteve a maior dureza (Ensaio 4) submetido a uma estufagem de 150°C e verificou-se que a dureza aumentou para valores

próximos do esmalte de base solvente. A dureza obtida foi de 102,6 e a dureza do esmalte de base solvente é de 104,0.

Análise dos resultados da Série 3 (tabela 3.6)

Nesta série verificou-se que:

- A formulação relativa ao ensaio 9 é o que apresenta maior brilho a um ângulo de 20°, contudo a dureza é inferior em 81% relativamente ao esmalte de base solvente;

- A formulação relativa ao ensaio 8 é o que apresenta maior dureza e mais próxima do esmalte de base solvente (3% inferior), contudo o brilho a um ângulo de 20° é inferior em 25% relativamente ao esmalte de base solvente.

Análise dos resultados da Série 4 (tabela 3.6)

Aquando da realização da 4ª série, o fornecedor de resina de melamina indicou que a resina que se deve usar para a produção do esmalte em causa é, a aqui designada por, Melamina D. A esta indicação, acrescentou-se a informação obtida na ficha técnica que diz que esta *resina apresenta uma reactividade excepcionalmente rápida* e decidiu-se fazer apenas dois ensaios, com as proporções com que se tinham obtido maiores valores de dureza (89% resina alquídica - 11% resina melamina e 80% resina alquídica - 20% resina melamina).

Após os ensaios e análise das características dos esmaltes formulados, destaca-se o ensaio 11, com o qual se obteve maiores valores de brilho a um ângulo de 20°C (80,1) e de dureza (99,7). A dureza obtida é inferior à do esmalte de base solvente em apenas 4%.

Análise global dos resultados referentes às 4 séries

A análise das tabelas 3.5 e 3.6 até aqui descrita selecciona os ensaios 2, 8 e 11 como sendo os que apresentam melhores características de brilho e dureza.

O brilho e a dureza são parâmetros que resultam da proporção mais adequada entre resina alquídica e resina melamina, pois enquanto que as resinas alquídicas são responsáveis, essencialmente, por dar brilho ao esmalte, as resinas de melamina são responsáveis pela elevada dureza. Deste modo, a análise global da qual se destacaram os ensaios 2, 8 e 11 permite concluir que a melhor proporção para a combinação de resinas estudada é de 80% de resina alquídica para 20% de resina de melamina.

Relativamente à melamina a utilizar, através da análise dos ensaios seleccionados, destaca-se a resina Melamina C e a resina Melamina D como sendo as resinas mais adequadas, uma vez que ambas apresentam comportamentos muito semelhantes no que respeita às características de dureza.

3.2 Estudo da proporção entre resina Poliéster A com a resina Melamina B

Pretende-se com este estudo avaliar o comportamento da combinação entre resina de poliéster e resina de melamina e a melhor proporção entre resinas.

3.2.1 Procedimento

A formulação utilizada nesta série de ensaios foi a sugerida pelo fornecedor de resina de Poliéster A. A resina de melamina utilizada foi a resina Melamina B, esta não seria uma escolha lógica devido aos resultados anteriores, contudo a escolha teve por base a melamina utilizada na formulação indicada pelo fornecedor e o facto de na especificação da ficha técnica indicar que a resina de Melamina B *quando usada com resinas poliéster, em particular, pode oferecer filmes com alta flexibilidade e conformabilidade* (ver tabela 3.3).

O estudo baseou-se na realização de uma série de três ensaios que se distinguiam pelas proporções diferentes entre a resina poliéster e a resina de melamina. O esquema da figura 3.2 ilustra esta série (série 5) e na tabela 3.7 apresenta-se a formulação base sugerida pelo fornecedor.

Tabela 3.7 – Formulação utilizada nos ensaios da série 5

Matéria Prima	% Peso
Resina Poliéster A	63,1
Resina Melamina B	
Pigmento	28,7
Água	7,5
Aditivo humedecedor de substrato	0,5
Aditivo anti-espuma	0,2

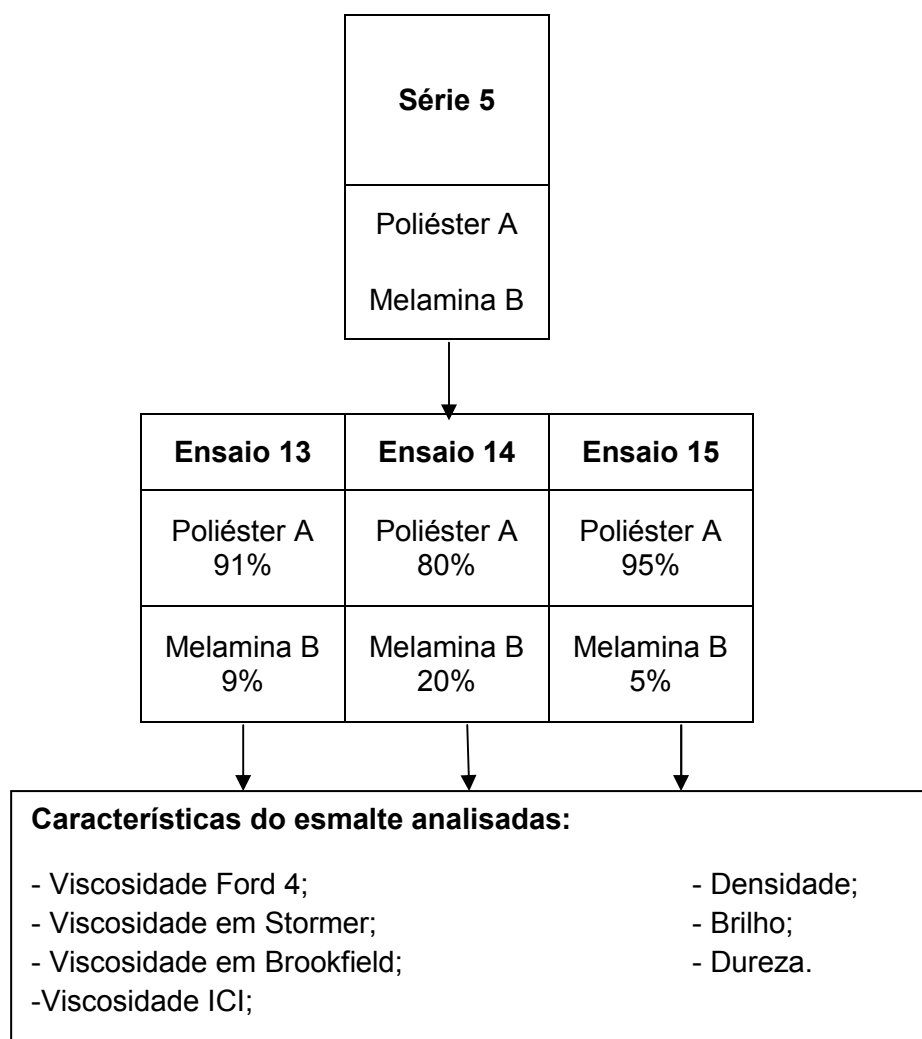


Figura 3.2 - Esquema da quinta série de ensaios realizadas laboratorialmente.

3.2.2 Análise de resultados

A tabela 3.8 mostra os resultados do estudo do comportamento entre a resina de poliéster e a resina de melamina. Na mesma tabela, pode ver-se os resultados obtidos para o esmalte de base solvente, de forma a tornar mais fácil a sua comparação.

Tabela 3.8 – Características do esmalte base solvente e dos esmaltes produzidos na série 5.

Características		Esmalte estufa base solvente	Série 5		
			Ensaio 13	Ensaio 14	Ensaio 15
			Poliéster A 91% Melamina B 9%	Poliéster A 80% Melamina B 20%	Poliéster A 95% Melamina B 5%
Viscosidade	Ford 4 [s]	32	132	73	53
	ISO 6 [s]		69		
	KU	55	75	69	67
	Brookfield [P]	1,668	6,587	4,24	3,425
	ICI [P]	0,93	1,5	0,96	1,05
Densidade		1,121	1,119	1,332	1,352
Ciclo de estufagem (Flash-off: 15-20 min)		30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C
Brilho	20°	66,2	82,6	62,1	82,5
	60°	86,1	94,8	89,1	93,0
Dureza KONIG		104,0	125	43,3	67,7

A tabela 3.8 permite verificar que os valores de viscosidade obtidos para o esmalte de estufa aquoso são mais elevadas quando comparadas com o esmalte de estufa de base solvente, no entanto são inferiores quando comparados com a utilização de resinas alquídicas em vez das de poliéster.

Pela análise da mesma tabela, no que se refere ao brilho e à dureza, salienta-se o ensaio 13 com o qual se utilizou uma proporção entre resinas de 91% de resina de poliéster para 9% de resina de melamina. Obtiveram-se valores mais elevados em comparação aos obtidos para o esmalte de base solvente. O brilho é superior em 20% e a dureza em 17%.

Quanto à melamina utilizada, este estudo permite concluir, quando comparado à série 2 (ver tabela 3.5), que quer os valores de brilho quer os de dureza são, de uma forma geral, mais elevados quando se combina a resina Melamina B com a resina de poliéster do que quando se combina a resina de Melamina B com a resina alquídica, podendo assim, comprovar a informação lida na ficha técnica.

3.2.3 Formulação rectificada

Apesar dos bons resultados do ensaio 13, verificou-se que após uns dias o esmalte aquoso perdia estabilidade, notando-se pigmentos que indicavam má dispersão. Dessa forma, fez-se um novo ensaio (ensaio 13.1), adicionando um aditivo dispersante e ficando a fórmula com proporções indicadas na tabela 3.9. Os resultados das características avaliadas apresentam-se na tabela 3.10.

Tabela 3.9 – Formulação utilizada no ensaio 13.1.

Matéria Prima	% Peso
Resina poliéster A	57,2
Resina Melamina B	
Pigmento	26,0
Água	13,2
Aditivo humedecedor de substrato	0,5
Aditivo anti-espuma	0,2
Aditivo dispersante	2,9

Tabela 3.10 – Características do esmalte formulado no ensaio 13.1.

Características		Ensaio 13.1
		Poliéster A 91% Melamina B 9%
Viscosidade	Ford 4 [s]	95
	ISO 6 [s]	
	KU	72
	Brookfield [P]	4,82
	ICI [P]	1,32
Densidade		1,32
Ciclo de estufagem (Flash-off: 15-20 min)		30 min 120°C
Brilho	20°C	87,6
	60°	95,9
Dureza KONIG		94

Com as alterações efectuadas resolveu-se o problema anteriormente descrito, apesar do valor de dureza baixar cerca de 25%, mantendo-se, ainda assim, mais elevado do que quando comparado com os ensaios 14 e 15.

No que refere ao brilho a um ângulo de 20°, o ensaio 13.1 apresenta um valor mais elevado que os ensaios 13, 14 e 15. Sendo também superior comparativamente ao esmalte de base solvente.

3.3 Estudo da combinação entre resina de Poliéster A com resina Melamina C

Uma vez analisados os resultados das primeiras 5 séries de ensaios, que indicavam:

- que o melhor tipo de resina de melamina utilizado na combinação entre resina alquídica e melamina é a Melamina C ou Melamina D (na secção 3.1), e;
- que para a combinação de resina de poliéster com melamina a melhor proporção é de 91% de resina de poliéster para 9% de resina de melamina (na secção 3.2); pretende-se com este estudo avaliar o comportamento da resina Melamina C com a resina de Poliéster A.

3.3.1 Procedimento

Procedeu-se ao estudo da combinação entre resina de Poliéster A com resina Melamina C através de um ensaio (Ensaio 16) que a figura 3.3 resume. A tabela 3.11 apresenta a formulação utilizada.

Tabela 3.11 – Formulação utilizada no ensaio 16

Matéria Prima	% Peso
Resina poliéster A	62,0
Resina Melamina C	
Pigmento	28,1
Água	9,2
Aditivo humedecedor de substrato	0,5
Aditivo anti-espuma	0,2

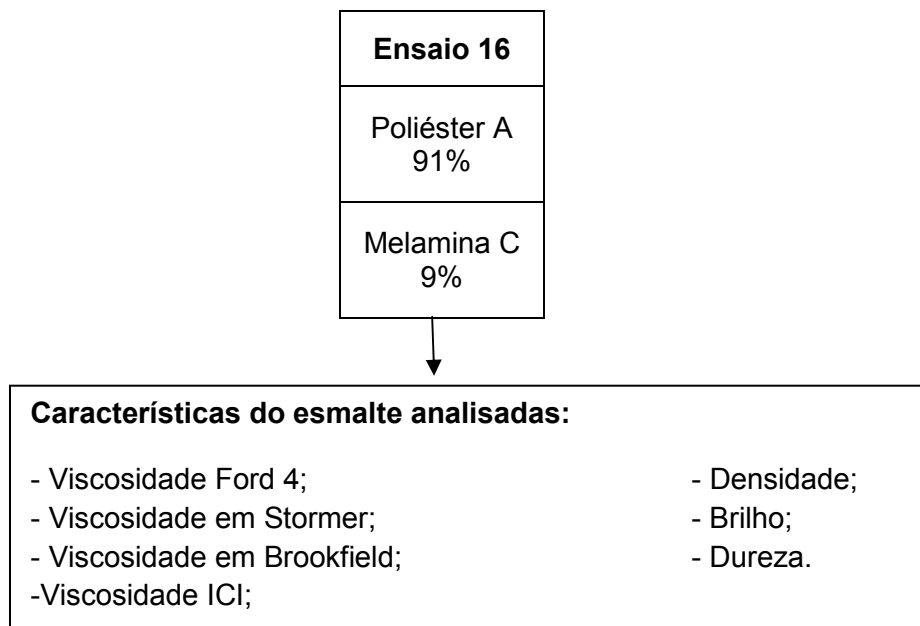


Figura 3.3 - Esquema do ensaio 16 realizado laboratorialmente.

3.3.2 Análise de resultados

A tabela 3.12 mostra os resultados obtidos para as características do esmalte formulado no ensaio 16. Na mesma tabela, pode ver-se (mais uma vez) os resultados obtidos para o esmalte de base solvente, de forma a tornar mais fácil a sua comparação.

Tabela 3.12 – Características do esmalte de base solvente e do esmalte formulado no ensaio 16.

Características		Esmalte estufa base solvente	Ensaio 16
			Poliéster A - 91% Melamina C - 9%
Viscosidade	Ford 4 [s]	32	194
	ISO 6		96
	KU	55	86
	Brookfield [P]	1,668	10,26
	ICI [P]	0,93	1,74
Densidade		1,121	1,347
Ciclo de estufagem (Flash-off: 15-20 min)		30 min 120°C	30 min 120°C
Brilho	20°	66,2	72,0
	60°	86,1	91,0
Dureza KONIG		104,0	102,7

Pela análise da tabela 3.12, verifica-se que o esmalte aquoso apresenta um brilho superior e uma dureza inferior em 8% quando comparado com os esmalte de base solvente.

A utilização da resina Melamina C quando combinada com a resina Poliéster A apresenta melhores resultados no que refere ao brilho do que quando se combina a resina Melamina B com a resina Poliéster A (tabela 3.10). Esta afirmação leva a concluir que, embora funcione melhor quando conjugada com resina de poliéster do que quando combinada com resina alquídica, a resina Melamina B não é a mais adequada para o esmalte que se pretende produzir.

3.4 Estudo da combinação entre resina Poliéster B com resina Melamina C

Este estudo, difere do estudo realizado no sub-capítulo 3.3, pelo facto de a resina de poliéster utilizada ser uma resina Poliéster/Acrílica. Pretende-se, por isso, avaliar o comportamento deste tipo de resina quando combinada com uma resina de melamina.

3.4.1 Procedimento

Inicialmente realizou-se um ensaio tendo por base a formulação indicada pelo fornecedor, contudo surgiram diversas dificuldades, quer na forma de fabrico quer na dispersão e estabilidade. Por estas razões, optou-se por realizar o ensaio tendo por base a experiência adquirida anteriormente, ou seja, partindo das matérias – primas utilizadas até então.

Aquando da realização deste novo ensaio (ensaio 17) verificou-se que a viscosidade em copo Ford 4 era de 23 segundos, ou seja abaixo dos valores que se pretendiam, que seriam superiores a 40 seg, obrigando a uma rectificação na formula. Apresenta-se na tabela 3.13 as formulas inicial e rectificada com a adição de um espessante.

A figura 3.4 resume o ensaio 17.

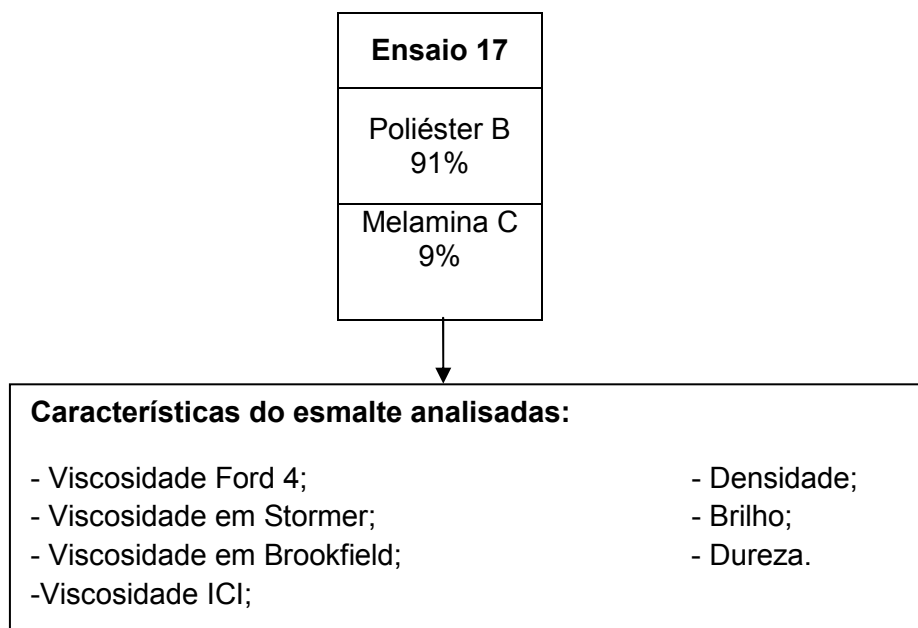


Figura 3.4 - Esquema do ensaio 17 realizado laboratorialmente.

Tabela 3.13 – Formulação inicial e rectificada utilizada no ensaio 17.

Matéria Prima	% Peso	
	Fórmula base	Fórmula rectificada
Resina Poliéster B	55,0	60,7
Resina Melamina C		
Pigmento	25	27,6
Água	19,4	10,4
Aditivo humedecedor de substrato	0,4	0,4
Aditivo anti-espuma	0,2	0,2
Aditivo espessante	-----	0,6

3.4.2 Análise de resultados

A tabela 3.14 mostra os resultados obtidos para as características do esmalte formulado no ensaio 17. Na mesma tabela, pode ver-se os resultados obtidos para o esmalte de base solvente, de forma a tornar mais fácil a comparação.

Tabela 3.14 – Características do esmalte de base solvente e do esmalte formulado no ensaio 17.

Características		Esmalte estufa base solvente	Ensaio 17
			Poliéster B - 91% Melamina C - 9%
Viscosidade	Ford 4 [s]	32	44
	ISO 6 [s]		
	KU	55	66
	Brookfield [P]	1,668	2,94
	ICI [P]	0,93	0,84
Densidade		1,121	1,336
Ciclo de estufagem (Flash-off: 15-20 min)		30 min 120°C	30 min 120°C
Brilho	20°	66,2	72,7
	60°	86,1	92
Dureza KONIG		104,0	128,7

A análise da tabela 3.14 permite concluir que este tipo de resina forma esmaltes com valores de viscosidade mais baixos quando comparadas quer a resinas alquídicas quer de poliéster. A combinação da resina de poliéster/acrílica com a resina de Melamina C permite obter filmes com dureza e brilho mais elevados comparando com o esmalte de base solvente. O esmalte aquoso formulado no ensaio 17 apresenta um brilho a um ângulo de 20°C de 72,7 e uma dureza superior à do esmalte de base solvente em 19%.

3.4.3 Formulação rectificada

Após uns dias, verificou-se que o esmalte perdia estabilidade, apresentando separação de fases (com depósito sólido) e má dispersão. Desta forma procedeu-se à realização de um novo ensaio (ensaio 17.1) optimizado com a introdução de um aditivo dispersante e um aditivo neutralizador de pH. A tabela 3.15 apresenta as proporções de matéria prima utilizadas na formulação.

Tabela 3.15 – Formulação do ensaio 17.1.

Matéria Prima	% Peso
Resina Poliéster B	57,3
Resina Melamina C	
Pigmento	26,1
Água	14,8
Aditivo humedecedor de substrato	0,4
Aditivo anti-espuma	0,2
Aditivo espessante	0,6
Aditivo dispersante	0,3
Aditivo neutralizador	0,3

Com estas alterações o problema foi resolvido e obteve-se um esmalte com as características indicadas na tabela 3.16.

Tabela 3.16 – Características do esmalte formulado no ensaio 17.1.

Características		Ensaio 17.1
		Poliéster B - 91% Melamina C - 9%
Viscosidade	Ford 4 [s]	125
	ISO 6 [s]	75
	KU	84
	Broockfield [P]	10,54
	ICI [P]	1,44
Densidade		1,290
Ciclo de estufagem (Flash-off: 15-20 min)		30 min 120°C
Brilho	20°	77
	60°	91,6
Dureza KONIG		131,3

A análise da tabela 3.16 permite concluir que o esmalte produzido a partir da combinação entre a resina de poliéster/acrílica e a de melamina C, relativamente:

- ao esmalte produzido no ensaio 17, apresenta características de brilho (a um ângulo de 20°) e dureza mais elevadas;
- ao esmalte de base solvente, apresenta brilho (a um ângulo de 20°) superior e uma dureza também superior em 21%.

3.5 Estudo da combinação entre resina Alquílica B com a resina Melamina D

Com este estudo pretende-se avaliar o comportamento de outro tipo de resina alquílica (Alquílica B) proveniente de um fornecedor diferente combinada com uma das resinas de melamina já utilizadas.

Uma das opções para a escolha da resina de melamina poderia ser a resina de Melamina C (tal como foi utilizado nos ensaios 16 e 17). No entanto, como se concluiu no estudo analisado no sub-capítulo 3.1 a Melamina C apresenta um comportamento muito semelhante ao da resina Melamina D e, acrescentando a informação da ficha técnica da resina melamina D (resumida na tabela 3.3), que mostra a semelhança do teor de sólidos entre estas resinas e acrescenta que a resina de Melamina D apresenta uma *reactividade excepcionalmente rápida*. Optou-se por utilizar esta última neste e nos ensaios posteriores.

3.5.1 Procedimento

O ensaio 18 foi realizado com a resina Alquílica B e com a resina Melamina D nas proporções com que se obteve melhores resultados aquando do estudo da proporção mais adequada entre este tipo de resinas (sub - capítulo 3.1), ou seja, na proporção de 80% de resina alquílica para 20% de resina melamina.

Comparando a resina Alquílica A com a resina Alquílica B, através da tabela 3.1, verifica-se que a percentagem de sólidos na resina Alquílica B é o dobro da percentagem de sólidos na resina Alquílica A, pelo que a formulação deve ser adaptada de acordo com esta informação. A figura 3.5 resume o ensaio 18 e a tabela 3.17 apresenta a formulação utilizada.

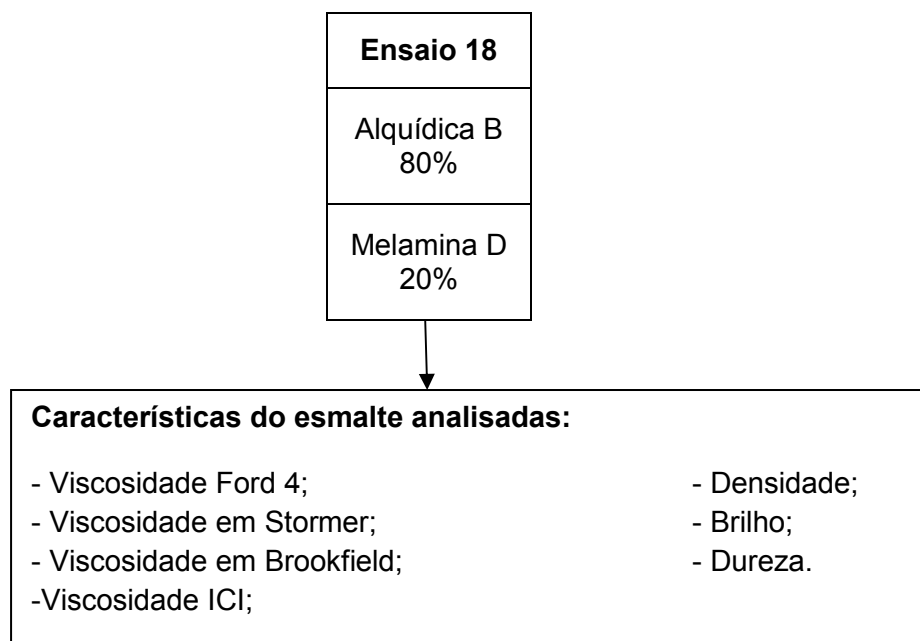


Figura 3.5 - Esquema do ensaio 18 realizado laboratorialmente.

Tabela 3.17 – Formulação utilizada no ensaio 18.

Matéria Prima	% Peso
Resina Alquídica B	39,9
Resina Melamina D	
Pigmento	19,3
Água	40,0
Aditivo humedecedor de substrato	0,5
Aditivo anti-espuma	0,3

3.5.2 Análise de resultados

A tabela 3.18 mostra os resultados obtidos para as características do esmalte formulado no ensaio 18. Na mesma tabela, podem ver-se os resultados obtidos para o esmalte de base solvente, de forma a tornar mais fácil a sua comparação.

Tabela 3.18 – Características do esmalte de base solvente e do esmalte formulado no ensaio 18.

Características		Esmalte estufa base solvente	Ensaio 18
			Alquídica B - 80% Melamina D - 20%
Viscosidade	Ford 4 [s]	32	60
	ISO 6 [s]	-----	-----
	KU	55	66
	Brookfield [P]	1,668	3,1
	ICI [P]	0,93	0,87
Densidade		1,121	1,212
Ciclo de estufagem (Flash-off: 15-20 min)		30 min 120°C	30 min 120°C
Brilho	20°	66,2	39,8
	60°	86,1	80,6
Dureza KONIG		104,0	55,7

A análise da tabela 3.18 permite concluir que este tipo de resina alquídica não é adequado para a produção de esmalte de estufa aquoso, uma vez que apresenta brilho e dureza inferiores ao esmalte de base solvente. O brilho é inferior em 40% a um ângulo de 20° e a dureza é inferior em 54%.

3.6 Estudo da combinação entre resina Poliéster C com a resina Melamina D

O objectivo deste estudo é a análise do comportamento da resina de Poliéster C. Esta resina apresenta características semelhantes às outras resinas de poliéster, (ver tabela 3.1) diferindo apenas o fornecedor.

3.6.1 Procedimento

Para o estudo em causa foi realizado um ensaio (ensaio 19) nas proporções de 80% resina poliéster para 20% resina melamina, independentemente dos resultados obtidos no capítulo 3.2, pois esta foi a proporção mais próxima da formulação inicialmente indicada pelo fornecedor.

A figura 3.6 resume este ensaio (ensaio 19) e a tabela 3.19 apresenta as proporções das matérias – primas utilizadas na formulação.

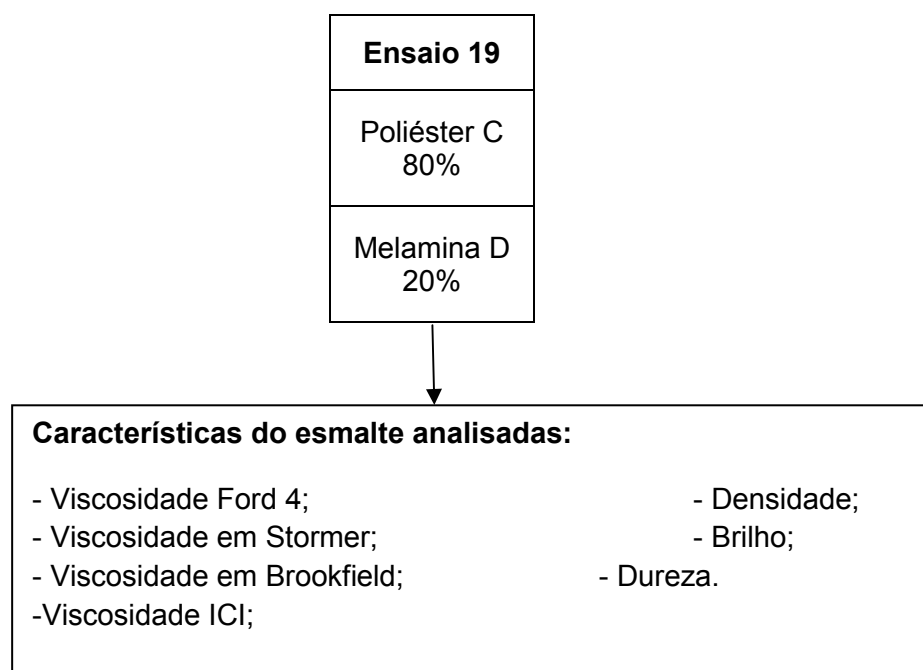


Figura 3.6 - Esquema do ensaio 19 realizado laboratorialmente.

Tabela 3.19 – Formulação utilizada no ensaio 19.

Matéria Prima	% Peso
Resina Poliéster C	61,5
Resina Melamina D	
Pigmento	29,6
Água	8,2
Aditivo humedecedor de substrato	0,5
Aditivo anti-espuma	0,2

3.6.2 Análise de resultados

A tabela 3.20 mostra os resultados obtidos para as características do esmalte formulado no ensaio 19. Na mesma tabela, podem ver-se ainda os resultados obtidos para o esmalte de base solvente, de forma a tornar mais fácil a sua comparação.

Tabela 3.20 – Características do esmalte de base solvente e do esmalte formulado no ensaio 19.

Características		Esmalte estufa base solvente	Ensaio 19
			Poliéster C - 80% Melamina D - 20%
Viscosidade	Ford 4 [s]	32	95
	ISO 6 [s]	-----	----
	KU	55	73
	Brookfield [P]	1,668	7,413
	ICI [P]	0,93	2,79
Densidade		1,121	1,380
Ciclo de estufagem (Flash-off: 15-20 min)		30 min 120°C	30 min 120°C
Brilho	20°	66,2	92,0
	60°	86,1	101
Dureza KONIG		104,0	145,7

Analisando a tabela 3.20, pode concluir-se que a resina de Poliéster C quando combinada com a resina Melamina D proporciona um esmalte com brilho e dureza elevada. De todos os estudos efectuados até então, este foi o que obteve maiores valores para estas características. Para o brilho a um ângulo de 20° obteve-se o valor de 92 e para a dureza obteve-se o valor de 145,7. Comparativamente ao esmalte de base solvente, o esmalte formulado no ensaio 19 apresenta uma dureza 29% superior.

3.7 Estudo da combinação entre resina Alquídic C com a resina Melamina D

O objectivo deste estudo é a análise do comportamento da resina de Alquídic C. Esta resina alquídic difere da resina Alquídic A e Alquídic B no sentido em que tem de ser neutralizada antes de ser incorporada no esmalte, segundo as especificações da ficha técnica.

3.7.1 Procedimento

O estudo foi realizado pela realização de um ensaio nas proporções de 80% de resina alquídic para 20% de resina melamina. A figura 3.7 resume este ensaio (ensaio 20) e a tabela 3.21 apresenta a formulação utilizada.

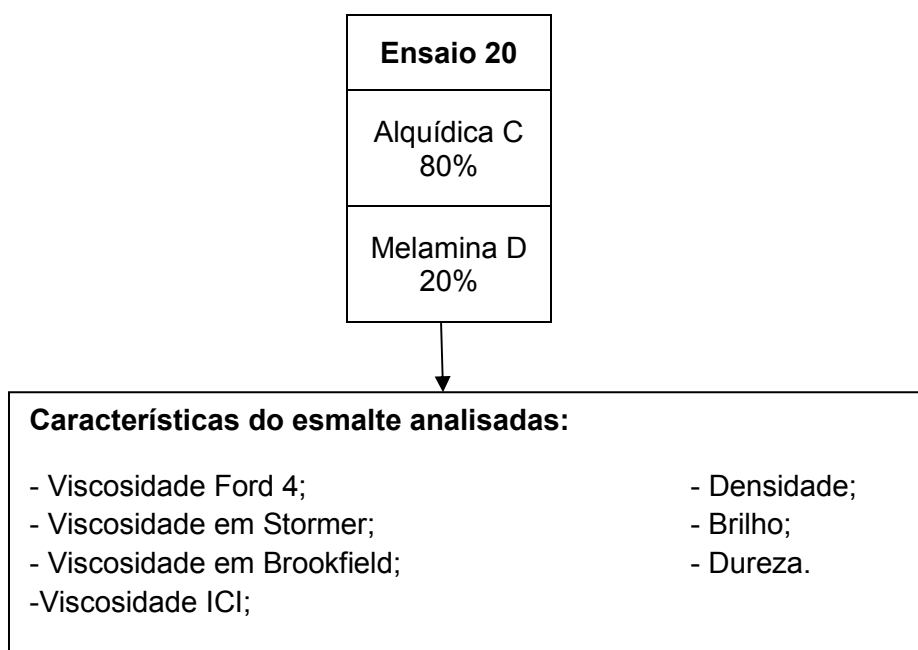


Figura 3.7 - Esquema do ensaio 20 realizado laboratorialmente.

Tabela 3.21 – Formulação utilizada no ensaio 20.

Matéria Prima	% Peso
Resina Alquílica C	26,4
Resina Melamina D	
Pigmento	22,2
Água	49,8
Aditivo humedecedor de substrato	0,4
Aditivo anti-espuma	0,2
Aditivo neutralizador de pH	1,0

3.7.2 Análise de resultados

A tabela 3.22 mostra os resultados obtidos para as características do esmalte formulado no ensaio 20. Na mesma tabela, podem ver-se (mais uma vez) os resultados obtidos para o esmalte de base solvente, de forma a tornar mais fácil a sua comparação.

Tabela 3.22 – Características do esmalte de base solvente e do esmalte formulados no ensaio 20.

Características		Esmalte estufa base solvente	Ensaio 20
			Alquílica C - 80% Melamina D - 20%
Viscosidade	Ford 4 [s]	32	100
	ISO 6 [s]	-----	----
	KU	55	71
	Brookfield [P]	1,668	1,088
	ICI [P]	0,93	1,35
Densidade		1,121	1,245
Ciclo de estufagem (Flash-off: 15-20 min)		30 min 120°C	30 min 120°C
Brilho	20°	66,2	78,9
	60°	86,1	91,9
Dureza KONIG		104,0	120

Analisando a tabela 3.22, pode concluir-se que a resina de Alquílica C quando combinada com a resina Melamina D proporciona um esmalte com bom brilho e dureza. Em relação ao esmalte de base solvente o esmalte produzido no ensaio 20 obteve uma dureza 13% superior. No entanto, devido à formulação apresentar uma elevada percentagem de água (49,8%), as películas secas obtidas apresentam pouca opacidade quando avaliada a olho nu.

4. Primeira fase de selecção dos esmaltes produzidos

Uma vez finalizados os estudos acerca das melhores proporções entre resinas alquídicas ou poliéster e as resinas de melamina, procedeu-se a uma selecção tendo em conta as características mais relevantes para a formulação de esmaltes: brilho e dureza.

Os estudos realizados no capítulo 3, permitiram concluir que:

- a melamina mais indicada é a Melamina C ou Melamina D;

- as proporções mais adequadas são:

* 80% de resina alquídica para 20% de resina melamina

* 91% de resina poliéster para 9% de resina melamina;

- utilizando uma temperatura mais elevada de estufagem permite obter esmaltes com dureza superior.

Com base nesta análise foram seleccionados os ensaios 2, 4, 8, 11, 13.1, 16, 17.1, 19 e 20, aos quais se realizaram testes, de forma a avaliar o comportamento dos esmaltes no que respeita:

- escorridos;
- às resistências químicas (a solventes, óleo lubrificante e detergentes);
- às resistências mecânicas (embutido, mandril e impacto);
- à resistência a quente;
- à aderência;
- à resistência ao nevoeiro salino;
- à resistência ao QUV;
- à resistência ao QSun.

Para além dos testes efectuados, fez-se ainda o estudo ao PVC e ao custo de cada um destes esmaltes.

4.1 Análise dos resultados aos escorridos

O teste de escorridos foi realizado de acordo com a norma ASTM D 4400 – 89a 1989. Foi realizado ao esmalte nas condições de produção (esmalte produzido) e nas condições de aplicação (esmalte diluído), ou seja na viscosidade em copo Ford 4 entre 40-50 seg. A tabela 4.1 mostra os resultados obtidos para os testes realizados.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos dos testes de escorridos

		Esmalte produzido	Esmalte diluído
Ensaio 2	Alquídica A - 80% Melamina A - 20%	175 µm	150 µm
Ensaio 4	Alquídica A - 80% Melamina B – 20%	125 µm	75 µm
Ensaio 8	Alquídica A - 80% Melamina C – 20%	175 µm	100 µm
Ensaio 11	Alquídica A - 80% Melamina D – 20%	125 µm	75 µm
Ensaio 13.1	Poliéster A – 91% Melamina B – 9%	125 µm	100 µm
Ensaio 16	Poliéster A – 91% Melamina C – 9%	150 µm	150 µm
Ensaio 17.1	Poliéster B – 91% Melamina C – 9%	225 µm	125 µm
Ensaio 19	Poliéster C – 91% Melamina D – 9%	225 µm	150 µm
Ensaio 20	Alquídica C – 80% Melamina D – 20%	150 µm	150 µm

A análise da tabela 4.1 permite concluir que, tal como era esperado, o esmalte escorre mais quando diluído, uma vez que apresenta escorridos a micragens mais baixas. Desta forma, relativamente ao esmalte produzido, destacam-se os ensaios 17.1 e 19 pois apresentam maiores valores de micragem. Relativamente ao esmalte diluído destacam-se os ensaios 2, 16, 19 e 20 como sendo os esmaltes em que os escorridos acontecem a micragens mais altas.

4.2 Análise de resultados das resistências químicas

A fim de testar a resistência química, colocaram-se as películas secas dos esmaltes em contacto com solventes, óleo lubrificante e com soluções de limpeza durante duas horas. A tabela 4.2 mostra os resultados obtidos.

Tabela 4.2 – Resultados obtidos para os testes de resistência química.

		Solventes					Soluções de limpeza	
		Butanol	Nafta de petróleo	White spirit (Aromático)	Xileno	Óleo lubrificante (BP Energol HLP-HM 46)	Lixívia (Cloro inferior a 5%)	Super Pop Amoniacal
Ensaio 2	Alquídica A 80% Melamina A 20%	*	Reage Ligeiramente	*	Reage	*	*	*
Ensaio 4	Alquídica A 80% Melamina B 20%	*	*	*	*	*	*	*
Ensaio 8	Alquídica A 80% Melamina C 20%	*	*	*	*	*	*	*
Ensaio 11	Alquídica A 80% Melamina D 20%	*	*	*	*	*	*	*
Ensaio 13.1	Poliéster A 91% Melamina B 9%	Reage	Reage	*	*	*	*	Reage
Ensaio 16	Poliéster A 91% Melamina C 9%	Reage	*	*	*	*	*	Reage
Ensaio 17.1	Poliéster B 91% Melamina C 9%	*	*	*	*	*	*	*
Ensaio 19	Poliéster C 91% Melamina D 9%	*	*	*	*	*	*	Reage
Ensaio 20	Alquídica C 80% Melamina D 20%	*	*	*	*	*	*	*

*Não reage

Verificou-se com esta análise que apenas os ensaios 2, 13.1, 16 e 19 reagem quando em contacto com determinado reagente químico. No Anexo A, pode ver-se o aspecto da reacção entre a película seca do esmalte quando em contacto com o reagente.

4.3 Análise de resultados das resistências mecânicas

Na tabela 4.3, apresentam-se os resultados dos testes efectuados, na película seca dos esmaltes seleccionados, às resistências mecânicas.

Tabela 4.3 – Comportamento das películas secas dos esmaltes relativamente às resistências mecânicas.

Características	Ensaio 2	Ensaio 4	Ensaio 8	Ensaio 11	Ensaio 13.1	Ensaio 16	Ensaio 17.1	Ensaio 19	Ensaio 20
	Alquídica A 80% Melamina A 20%	Alquídica A 89% Melamina B 11%	Alquídica A 80% Melamina C 20%	Alquídica A 80% Melamina D 20%	Poliéster A 91% Melamina B 9%	Poliéster A 91% Melamina C 9%	Poliéster B 91% Melamina C 9%	Poliéster C 80 % Melamina D 20%	Alquídica C 80% Melamina D 20%
Ciclo de estufagem (Flash-off: 15-20 min)	30 min 120°C	30 min 150°C	30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C
Dureza KONIG	65,6	102,6	100,7	99,7	94,0	102,7	131,3	145,7	120,0
Impacto Peso 2Kg	100 cm	100cm	100 cm	100 cm	100 cm	75 cm	95 cm	60 cm	100 cm
Mandril	Não fissurou	Não fissurou	Não fissurou	Não fissurou	Não fissurou	Não fissurou	Não fissurou	2 cm	Não fissurou
Embutido	11,6 cm	11,5 cm	10,0 cm	10,5 cm	12,4 cm	13,0 cm	11,5 cm	5,8 cm	12,9 cm

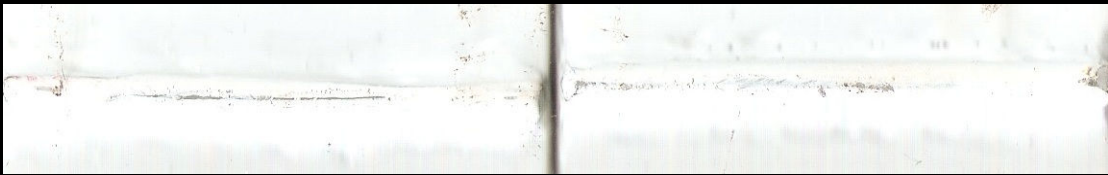
Pela análise da tabela 4.3 pode ver-se que todos os esmaltes têm comportamentos semelhantes, à excepção do ensaio 19, que regista fissuração com 2cm quando sujeito à resistência com mandril, também apresentando baixa resistência ao embutido (5,8cm) o que leva a confirmar que durezas demasiado elevadas provocam fissuras e quebra da película seca quando confrontada com agentes mecânicos.

Quanto ao choque mecânico pode afirmar-se que, de uma maneira geral, os esmaltes produzidos têm boa resistência.

4.4 Análise dos resultados das resistências a quente

Os resultados obtidos dos testes de resistência a quente mostram-se na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Aspecto visual dos testes à resistência a quente.

Aspecto visual	
Ensaio 2	
Ensaio 4	
Ensaio 8	
Ensaio 11	
Ensaio 13.1	Aquando da realização da resistência a quente verificou-se que o esmalte no final do ciclo de estufagem não se encontrava seco.
Ensaio 16	
Ensaio 17.1	
Ensaio 19	Aquando da realização da resistência a quente verificou-se que o esmalte no final do ciclo de estufagem não se encontrava seco.
Ensaio 20	

O teste de resistência a quente é feito em chapa com aplicação à pistola. Neste caso, aplica-se um primário sobre a chapa e sobre este o esmalte em estudo. O primário servirá para promover a adesão.

A análise da tabela 4.4 permite concluir que, a este tipo de choque, o esmalte não apresenta bom comportamento, pois nota-se que em todos os ensaios se registam descascamentos. Contudo destacam-se os ensaios 11, 8 e 2 como sendo (por esta ordem) os esmaltes que melhor resistem à fricção a quente.

Ressalta ainda o facto de os esmaltes formulados nos ensaios 13.1 e 19 não secarem após o ciclo de estufagem. Pensou-se que poderia dever-se à incompatibilidade do esmalte com o primário. Nesse sentido, fez-se (para o ensaio 13.1) um teste em chapa com aplicador de 100 µm e verificou-se que este secava, concluindo-se que realmente o primário utilizado não era adequado.

4.5 Análise dos resultados aos testes de aderência

O teste de aderência foi realizado sobre a chapa submetida à resistência a quente, pelo que não foi possível classificar os ensaios 13.1 e 19, devido às razões apresentadas no sub – capítulo 4.4. A tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos para os restantes ensaios.

Tabela 4.5 – Resultados referentes aos testes de aderência

		Classificação
Ensaio 2	Alquídica A - 80% Melamina A - 20%	0
Ensaio 4	Alquídica A - 80% Melamina B – 20%	0
Ensaio 8	Alquídica A - 80% Melamina C – 20%	0
Ensaio 11	Alquídica A - 80% Melamina D – 20%	1
Ensaio 13.1	Poliéster A – 91% Melamina B – 9%	----
Ensaio 16	Poliéster A – 91% Melamina C – 9%	0
Ensaio 17.1	Poliéster B – 91% Melamina C – 9%	0
Ensaio 19	Poliéster C – 91% Melamina D – 9%	----
Ensaio 20	Alquídica C – 80% Melamina D – 20%	0

Pela análise da tabela 4.5, pode concluir-se que os esmaltes formulados, à excepção do ensaio 11, aderem perfeitamente ao primário.

4.6 Análise de resultados da resistência ao QUV

O resultados obtidos no que se refere à resistência ao QUV estão indicados na tabela 4.6. Os testes foram realizados em duplicado, mostrando-se na tabela os valores obtidos ao fim de 300 horas. No Anexo B podem ver-se os resultados obtidos para as 100 e 200 horas.

Tabela 4.6 – Resultados relativos ao teste de resistência ao QUV

	nº placa	Ensaio 2		Ensaio 4		Ensaio 8		Ensaio 11		Ensaio 13.1		Ensaio 16		Ensaio 17.1		Ensaio 19		Ensaio 20	
		Alquídica A 80% Melamina A 20%		Alquídica A 89% Melamina B 11%		Alquídica A 80% Melamina C 20%		Alquídica A 80% Melamina D 20%		Poliéster A 91% Melamina B 9%		Poliéster A 91% Melamina C 9%		Poliéster B 91% Melamina C 9%		Poliéster C 80 % Melamina D 20%		Alquídica C 80% Melamina D 20%	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Δ300 h	ΔL	-0,04	0,02	-0,17	-0,17	0,02	-0,01	-0,09	0,01	0,20	0,09	0,22	0,37	0,13	0,11	0,23	0,23	-0,22	-0,06
	Δa	-0,17	-0,09	-0,40	-0,44	0,01	-0,11	-0,14	-0,26	0,26	0,28	0,03	-0,07	-0,06	-0,07	0,14	0,14	-0,40	-0,32
	Δb	0,90	0,53	1,85	1,72	0,28	0,69	1,00	0,96	-0,62	-0,73	-0,44	-0,61	-0,09	-0,01	-0,33	-0,34	1,89	0,96
Média 300h	ΔL	-0,01		-0,17		0,005		-0,04		0,145		0,295		0,12		0,23		-0,14	
	Δa	-0,13		-0,42		-0,05		-0,20		0,27		-0,02		-0,065		0,14		-0,36	
	Δb	0,715		1,785		0,485		0,98		-0,675		-0,525		-0,05		-0,335		1,425	
ΔE		0,7268		1,8416		0,4876		1,001		0,741		0,6025		0,1453		0,4298		1,47642	

A análise da tabela permite destacar o ensaio 19 como sendo aquele em que a película seca do esmalte sofre menos alteração de cor ($\Delta E=0,4298$). Avaliando o comportamento da resina de poliéster (Ensaio 13.1, 16, 17.1 e 19) relativamente ao comportamento da resina alquídica (Ensaio 2, 4, 8, 11 e 20), verifica-se que a utilização de uma resina de poliéster será mais indicada, uma vez que se verifica que os ΔE são menores, ou seja, a alteração de cor é menor e em consequência o amarelecimento também é menor. De uma forma geral, os esmaltes produzidos tem boa resistência à alteração de cor, uma vez que os valores de ΔE são inferiores a 2.

4.7 Análise de resultados da resistência ao QSun

Na tabela 4.7, mostram-se os resultados obtidos para os testes de resistência ao QSun obtidos com 100h, de forma a ser possível a comparação entre os diferentes esmaltes formulados. Contudo estes testes continuam em decurso, apresentando-se no Anexo C os valores obtidos até à data de publicação deste documento. Tal como para o teste de QUV, o teste foi realizado em duplicado.

Tabela 4.7 – Resultados relativos ao teste de resistência ao QSun para 100horas.

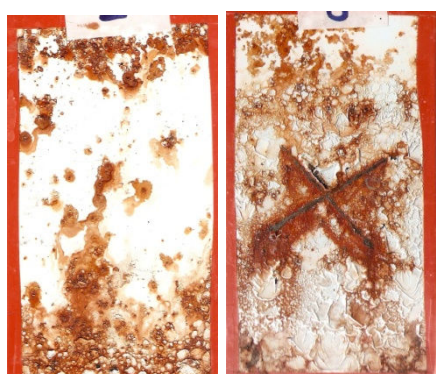
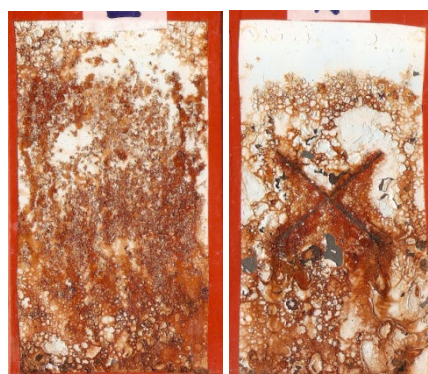
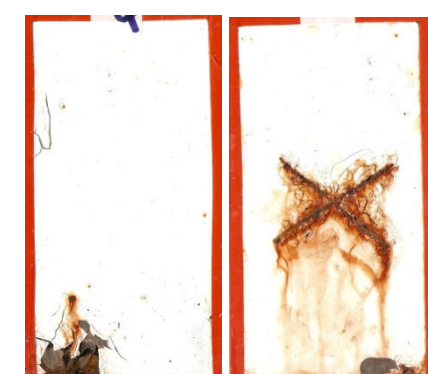
		Ensaio 2		Ensaio 4		Ensaio 8		Ensaio 11		Ensaio 13,3		Ensaio 16		Ensaio 17		Ensaio 19		Ensaio 20	
		Alquídic A 80% Melamina A 20%		Alquídic A 89% Melamina B 11%		Alquídic A 80% Melamina C 20%		Alquídic A 80% Melamina D 20%		Poliéster A 91% Melamina B 9%		Poliéster A 91% Melamina C 9%		Poliéster B 91% Melamina C 9%		Poliéster C 80 % Melamina D 20%		Alquídic C 80% Melamina D 20%	
	nº placa	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Δ100h	ΔL	0,06	0,28	-0,13	-0,12	-0,08	-0,02	0,08	0	0,49	0,66	0,29	0,32	-0,04	0	0,23	0,24	0,11	-0,07
	Δa	-0,17	-0,14	-0,44	-0,54	-0,15	-0,16	-0,21	-0,10	0,21	0,2	0,17	0,15	0,04	0,03	0,12	0,10	-0,19	-0,47
	Δb	0,98	0,53	2,14	2,47	0,75	1,90	1,00	0,68	-0,89	-1,00	-0,58	-0,59	0,07	0	-0,47	-0,44	0,45	1,64
Média 100h	ΔL	0,17		-0,125		-0,05		0,04		0,575		0,305		-0,02		0,235		0,02	
	Δa	-0,155		-0,49		-0,155		-0,155		0,205		0,16		0,035		0,11		-0,33	
	Δb	0,755		2,305		1,325		0,84		-0,945		-0,585		0,035		-0,455		1,045	
ΔE		0,79		2,36		1,33		0,86		1,13		0,68		0,05		0,52		1,10	

A análise da tabela 4.7 permite destacar o ensaio 17 como sendo o que apresenta menor grau de alteração de cor ($\Delta E=0,05$). Este ensaio corresponde a uma formulação correspondente a uma combinação entre resina de poliéster e resina melamina, o que reforça o resultado obtido aquando das resistências ao QUV, ou seja, a utilização de uma resina de poliéster é mais indicada quando se pretender um esmalte branco.

4.8 Análise de resultados da resistência ao Nevoeiro Salino

O teste da resistência ao nevoeiro salino foi realizado noutra empresa, pois a câmara presente no local de realização do estágio estava danificada. Desta forma a avaliação é feita ao fim de 300 horas e não periodicamente como, correctamente, deveria ser feito. A tabela 4.8 apresenta o aspecto das chapas (uma com corte e outra sem corte) após exposição à câmara de nevoeiro salino.

Tabela 4.8 – Resultados após exposição da película seca ao Nevoeiro Salino.

Ensaio 2	Ensaio 4	Ensaio 8
		
Ensaio 11	Ensaio 13.1	Ensaio 16
		
Ensaio 17.1	Ensaio 19	Ensaio 20
		

Pela análise da tabela 4.8 verifica-se que os esmaltes formulados não apresentam bom comportamento quando submetidos à corrosão acelerada. Analisando as chapas sem corte podem destacar-se os ensaios 2 e 4 onde se observam pequenos pontos de corrosão, quanto aos outros, registam-se empolamentos e descasques do próprio esmalte. Analisando as chapas com corte, verifica-se que nenhum dos esmaltes é resistente à corrosão acelerada. Estes esmaltes para além de apresentarem corrosão, revelam existência de empolamentos e descasque da película de esmalte.

É importante referir que este tipo de esmalte não é aplicado directamente à chapa, neste sentido, os resultados dos testes da resistência ao nevoeiro salino permitem concluir que o primário a utilizar deve ser anti-corrosivo.

4.9 Estudo do PVC e custo dos esmaltes produzidos

A tabela 4.9 apresenta os valores obtidos para o cálculo de PVC e Custo das matérias-primas dos esmaltes produzidos.

Tabela 4.9 – Valores de PVC e Custo das matérias-primas dos esmaltes produzidos.

		PVC	Custo (€/L)
Ensaio 2	Alquídica A - 80% Melamina A - 20%	21,4	2,57
Ensaio 4	Alquídica A - 80% Melamina B – 20%	22,3	2,17
Ensaio 8	Alquídica A - 80% Melamina C – 20%	21,8	2,38
Ensaio 11	Alquídica A - 80% Melamina D – 20%	21,8	2,44
Ensaio 13.1	Poliéster A – 91% Melamina B – 9%	13,5	2,55
Ensaio 16	Poliéster A – 91% Melamina C – 9%	24,0	2,48
Ensaio 17.1	Poliéster B – 91% Melamina C – 9%	22,2	2,83
Ensaio 19	Poliéster C – 91% Melamina D – 9%	21,2	2,68
Ensaio 20	Alquídica C – 80% Melamina D – 20%	23,9	1,49

Analisando a tabela 4.9 verifica-se que os esmaltes produzidos apresentam valores próximos de PVC. Comparando os valores obtidos com os da tabela 2.1 no capítulo 2, verifica-se, à excepção do ensaio 13.1, os esmaltes produzidos são do tipo semi-brilho, enquanto que o ensaio 13.1 é do tipo brilho.

Quanto ao custo associado à produção dos esmaltes formulados, também se registam valores muito semelhantes, sendo de uma forma geral, ligeiramente superior quando se utiliza resina de poliéster (ensaios 13.1, 16, 17.1 e 19). Pode concluir-se que em média este tipo de esmalte custará 2,50 €/L.

5. Segunda fase de selecção dos esmaltes produzidos

Uma vez analisados os resultados no capítulo 4, elegeram-se os seguintes ensaios:

- Ensaio 4 com 89% resina Alquílica A para 11% resina Melamina B;
- Ensaio 11 com 80% resina Alquílica A para 20% resina Melamina D;
- Ensaio 17 com 91% resina Poliéster B para 9% resina Melamina C;
- Ensaio 20 com 80% resina Alquílica C para 20% resina Melamina D.

O ensaio 4 foi seleccionado devido ao seu bom comportamento quando submetido a temperaturas elevadas, e o ensaio 17 devido ao amarelecimento ser menor quando submetido ao envelhecimento acelerado.

Dado que o esmalte produzido no ensaio 11 apresentava boa resistência a quente, aderência inferior relativamente aos outros e escorridos a micragens baixas, procedeu-se a um melhoramento, realizando-se um novo ensaio (Ensaio 11.1). Adicionou-se um aditivo promotor de aderência (para melhorar a aderência) e um aditivo espessante (para melhorar os escorridos), ficando a formulação com as proporções de matérias-primas apresentadas na tabela 5.1. No entanto, aquando da formulação em laboratório ocorreu um novo problema relacionado com o aparecimento de micro - espuma, pelo que se adicionou um novo aditivo, ficando a formulação rectificada e de acordo com as proporções indicadas na tabela 5.1.

À formulação realizada no ensaio fizeram-se testes de viscosidade (viscosidade em copo Ford 4, viscosidade em Stormer, viscosidade em Brookfield e viscosidade ICI), densidade e brilho. E após aplicação como anteriormente descrita, realizaram-se testes de dureza, resistência a quente, aderência e escorridos. Os valores obtidos apresentam-se na tabela 5.2.

Tabela 5.1 – Formulação utilizada no ensaio 11.1.

Matéria Prima	% Peso	
	Fórmula inicial	Fórmula rectificada
Resina Alquílica A	61,4	58,8
Resina Melamina D		
Pigmento	29,6	28,3
Água	5,0	8,0
Aditivo humedecedor de substrato	0,5	0,9
Aditivo anti-espuma	0,5	0,5
Aditivo neutralizador de pH	0,5	0,5
Aditivo espessante	0,5	0,5
Aditivo promotor de aderência	2,0	1,9
Aditivo anti-espuma (micro – espuma)	----	0,6

Tabela 5.2 – Resultados dos testes realizados ao ensaio 11.1

Características		Esmalte estufa base solvente	Ensaio 11	Ensaio 11.1
Viscosidade	Ford 4 [s]	32	75	120
	ISO 6 [s]	-----	-----	65
	KU	55	70	89
	Brookfield [P]	1,668	4,83	1,523
	ICI [P]	0,93	2,34	1,35
Densidade		1,121	1,362	1,352
Ciclo de estufagem (Flash-off: 15-20 min)		30 min 120°C	30 min 120°C	30 min 120°C
Brilho	20°	66,2	80,1	79,2
	60°	86,1	94,4	93,7
Dureza KONIG		104,0	99,7	86
Resistência a quente				Piorou relativamente ao ensaio 11, contudo aparentemente parece problema do primário.
Aderência			1	1
Escorridos no esmalte produzido			125 µm	150 µm
Escorridos no esmalte diluído			75 µm	75 µm

Pela análise da tabela 5.2 verifica-se que a adição dos aditivos com o objectivo de melhorar a fórmula inicial não obteve resultados satisfatórios dado que não ocorreram melhoramentos no que respeita à resistência a quente, à aderência e aos escorridos. Registaram-se ainda valores inferiores de brilho e dureza. O único melhoramento regista-se para o escorrido relativamente ao esmalte produzido, contudo esse aumento pode dever-se ao aumento das viscosidades.

6. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O estágio 'Estudo de Esmalte Estufa Aquoso', realizado na empresa Barbot - Industria de Tintas, S.A, decorreu num período correspondente ao segundo e terceiro trimestre do ano lectivo 2009/2010 (6meses). Integrado no plano curricular do Mestrado em Engenharia Química – Tecnologias de Protecção Ambiental, teve como principais objectivos o estudo de formulações e avaliação das características dos esmaltes de forma a encontrar uma formula ideal para a produção do esmalte de estufa aquoso.

O estudo em causa surge na sequência da legislação ambiental cada vez mais exigente. Infelizmente, o trabalho desenvolvido não foi suficiente para a optimização de um produto final pronto a fabricar, contudo permitiu à empresa um enorme avanço neste sentido.

O esmalte de estufa aquoso é formulado a partir da combinação entre resinas alquídicas e resinas de melamina ou resinas de poliéster e resinas de melamina. Desta forma foram realizados estudos a três tipos de resinas alquídicas, três tipos de resinas de poliéster e quatro tipos de resinas melamina.

As formulações utilizadas partiam das formulações indicadas pelos fornecedores e dos resultados dos estudos que se iam realizando. Numa primeira fase avaliaram-se as características de viscosidade, densidade, brilho e dureza. [Estas duas últimas, obtidas a partir da aplicação (em vidro) a 100µm com um ciclo de estufagem de 15-20 minutos em flash-off e 30 minutos na estufa a 120°C.]

Inicialmente estudou-se o comportamento da resina Alquídica A quando combinada com cada uma das quatro melaminas nas proporções de:

- 89% resina alquídica / 11% resina melamina;
- 80% resina alquídica / 20% resina melamina;
- 95% resina alquídica / 5% resina melamina.

Deste estudo, tendo por base a comparação com um esmalte produzido pela empresa de base solvente e a comparação entre ensaios formulados laboratorialmente relativamente às características de brilho e dureza (tabelas 3.5 e 3.6), conclui-se que:

- a resina de melamina mais adequada é a melamina C ou D, com base nos resultados obtidos (tabelas 3.5 e 3.6), na informação das fichas técnicas das resinas melaminas e na informação obtida junto dos fornecedores;
- a resina melamina B não funciona no ciclo de estufagem que se pretende, no entanto funciona a temperaturas mais elevadas;
- a proporção mais adequada é de 80% de resina alquídica para 20% de resina melamina.

De seguida estudou-se o comportamento da resina de poliéster combinada com a resina melamina B nas proporções:

- 91% resina alquídica para 9% resina melamina;
- 80% resina alquídica para 20% resina melamina;
- 95% resina alquídica para 5% resina melamina.

Concluiu-se que a proporção mais adequada para esta combinação é a de 91% de resina de poliéster para 9% de resina melamina.

Uma vez avaliadas as melhores proporções entre resinas alquídicas e melaminas, e resinas de poliéster e melaminas, seguiram-se estudos para diferentes resinas alquídicas e de poliéster da seguinte forma:

- 91% resina Poliéster A para 9% resina Melamina C;
- 91% resina Poliéster B para 9% resina Melamina C;
- 80% resina Alquídica B para 20% resina Melamina D;
- 80% resina Poliéster C para 20% resina Melamina D;
- 80% resina Alquídica C para 20% resina Melamina D.

Destes estudos salientam-se as seguintes conclusões:

- A resina Alquídica B não é adequada para o produto pretendido uma vez que as películas secas apresentam características de brilho e durezas baixos (tabela 3.18);
- A combinação entre resina de Poliéster C com resina de Melamina D permite obter películas secas com brilho e durezas elevados (superiores em relação a qualquer outra combinação);
- A combinação entre resina Alquídica C e resina Melamina D necessita de uma percentagem elevada de água na formulação (tabela 3.21) o que se traduz num esmalte que apresenta uma película seca com pouca opacidade (a olho nu).

Após o estudo de formulações e avaliação das características dos esmaltes, procedeu-se a uma selecção, tendo por base as características de brilho e dureza. Realizaram-se testes de escorridos, testes de resistências químicas, mecânicas e a quente, testes de aderência e testes de resistência ao QUV, ao QSun e ao nevoeiro salino. Calcularam-se os valores de PVC e custo. Desta análise conclui-se que relativamente:

- Aos escorridos: Os esmaltes formulados apresentam valores entre 125 e 225µm e quando diluídos estes valores descem para valores entre 75 e 150.
- Às resistências químicas: De uma forma geral, tem boa resistência quando em contacto com solventes, óleo lubrificante e detergentes.
- Às resistências mecânicas: Os esmaltes apresentam boa resistência quer na resistência ao mandril, quer ao impacto e ao embutido. Contudo salienta-se que

durezas elevadas provocam fissuras e quebra na película quando submetida a choques mecânicos (tabela 4.3).

- Às resistências a quente: Os esmaltes não apresentam boa resistência à fricção a quente, contudo salienta-se o ensaio com as proporções de 80% resina Alquílica A para 20% resina Melamina D (Ensaio 11), para o qual o descolamento foi menor.
- À aderência: Os esmaltes têm muito boa aderência (classificação 0).
- Ao QUV e QSUN: Conclui-se que os esmaltes formulados tem boa resistência à alteração de cor, salientando-se que ensaios formulados a partir de resinas de poliéster amarelecem menos que os ensaios formulados a partir de resinas alquílicas.
- À resistência ao Nevoeiro Salino: Os esmaltes têm de ser aplicados sobre um primário anti-corrosivo.
- Ao PVC: Os esmaltes apresentam PVC na ordem de 20%, sendo do tipo semi-brilho.
- Ao custo: As formulações apresentaram custos semelhantes, embora se note um valor ligeiramente superior para esmaltes produzidos a partir de resinas de poliéster. O custo das formulações apresentadas é, em média, 2,50€/L.

Uma vez retiradas as conclusões dos testes realizados procedeu-se a uma nova selecção, baseada nos ensaios que reuniam um maior número de características favoráveis. Resultaram os ensaios com as seguintes proporções:

- 89% resina Alquílica A para 11% resina Melamina B (Ensaio 4);
- 80% resina Alquílica A para resina Melamina D (Ensaio 11);
- 91% resina Poliéster B para 9% resina Melamina C (Ensaio 17);
- 80% resina Alquílica C para 20% resina Melamina D (Ensaio 20).

A produção depende, em parte, das características que o cliente pretende. Dessa forma, seleccionando a característica pretendida, seguir-se-á uma fase de optimização das restantes características de forma a obter o produto final.

Sugestões para trabalhos futuros

O trabalho desenvolvido pretendia a formulação de um esmalte estufa aquoso, no entanto o tema tornou-se vasto, podendo ser a base para trabalhos futuros. Apresentam-se a seguir algumas sugestões que poderão contribuir para completar e melhorar este e outros trabalhos relacionados com o tema.

- Dada a quantidade de resinas Alquídicas, de Poliéster e de Melamina a testar, não foi possível realizar em tempo útil todas as combinações possíveis entre resinas alquídicas e melamina e resinas poliéster e melaminas, pelo que seria útil um estudo mais aprofundado nomeadamente para a resina Alquídica C e para a resina de Poliéster B, por forma a otimizar a formulação final do esmalte.
- Realizar novas séries de ensaios com resina de poliéster de forma a confirmar a melhor proporção entre resina poliéster e resina melamina.
- Estudar a utilização de outros aditivos anti-espuma visto que este tipo de sistemas aquosos apresenta uma tendência muito elevada para a formação de macro e micro – espuma.
- Estudar a sedimentação com base nas normas ASTM D 1309-93 e ASTM D 869-85, uma vez que os esmaltes produzidos apresentavam tendência para a separação de fases com sedimentação.
- Estudar mais aprofundadamente o comportamento do esmalte quanto à corrosão dado os resultados obtidos.
- Estudar a aderência do esmalte a diferentes primários.
- Dado que até à data de publicação foram seleccionados quatros esmaltes de estufa aquosos, seria interessante a continuação do estudo, fazendo melhoramentos nas fórmulas de forma a melhorar os aspectos negativos.
- Numa fase mais adiantada, sugere-se que se recorra a um Plano Factorial com vista a otimizar a formulação.

Bibliografia

- [1] Nogueira, J. L., 2008. *Noções básicas de tintas e vernizes*. Volume 1. Edição ARCP – Associação Rede Competência em Polímeros, Porto.
- [2] CEPE Technical Committee Decorative Paints. “Guia para a redução de COV nas tintas decorativas.”
http://www.apftv.pt/media/apftv_guia_para_reducao_cov_tintas_decorativas.pdf (acedido em 15 de Fevereiro de 2010).
- [3] “Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes – Série P+L”. 2006.
<http://www.abrafati.com.br/bnews3/images/multimedia/Documentos/sbd.pdf> (acedido em 15 de Fevereiro de 2010).
- [4] Ministério do ambiente, do ordenamento do território e do desenvolvimento regional. “Temática das tintas e vernizes”. 2004
<http://www.igaot.pt/wp-content/uploads/2008/05/rt-tematicatintasevernizes.pdf> (acedido em 22 de Fevereiro de 2010).
- [5] Martins, J. G. e Silva, A. “*Materiais de construção - Tintas, Vernizes e ceras.*” 2ª Edição. 2005
<http://www2.ufp.pt/~jguerra/PDF/Materiais/Tintas,%20Vernizes%20e%20Ceras.pdf> (acedido em 22 de Fevereiro de 2010).
- [6] Carvalho, S. e Nogueira, J. L. “As Características das tintas e as características dos polímeros com que são formuladas.”
http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_095_024_26.pdf (acedido em 27 de Fevereiro de 2010).
- [7] Nunes, L. P. e Lobo, A. C. O, 1998. *Pintura Industrial na Protecção Anticorrosiva*. 2ª edição, Edição Interciência; Brasil.
- [8] Bastos, A. 1999. *Comportamento Anticorrosivo de Tintas de Base Aquosa Aplicadas em Substratos Ferrosos*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. (versão PDF do documento descarregada em 25 de Fevereiro de 2010)

[9] “O Uso do Pentaeritritol na Fabricação de Resinas Alquídicas.”

http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1986/vol9n4/v09_n4_%20%289%29.pdf (acedido em 27 de Fevereiro de 2010).

[10] Verona, C, 2004. *Estudo do impacto da variabilidade de resinas alquídicas nas propriedades das tintas*. Tese de Mestrado Profissionalizante em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul Escola de Engenharia. (versão PDF do documento descarregada em 27 de Fevereiro de 2010).

[11] Amaro, M. F, Outubro de 2007. *Estudo Comparativo de tintas para fachadas – Volume 1*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior Técnico da Universidade Superior Técnica de Lisboa. (versão PDF do documento descarregada em 23 de Fevereiro de 2010).

[12] Oliveira, L. F. L, 2007. *Influencia do PVC na delaminação de tintas*. Tese de Mestrado em Engenharia Metalurgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro. (versão PDF do documento descarregada em 5 de Março de 2010).

[13] Fazano, C. A, 1998. *Tintas – Métodos de controle de pinturas e superfícies*. 5ª Edição, Edição Hemus, Brasil.

[14] Lopes, A.A, 2009. *Avaliação de uma gama comercial de pigmentos anticorrosivos num sistema de pintura a seleccionar*. Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. (versão PDF do documento descarregada em 6 de Junho de 2010).

Outros endereços relacionados:

www.barbot.pt

http://run.unl.pt/bitstream/10362/3931/1/Lopes_%202009.pdf, acedido em 28/03/2010.

http://preresi.ineti.pt/documentacao/guias/g_tec/TINTAS_VERNIZES_E_COLAS.pdf,
acedido em 15/02/2010.

http://dequim.ist.utl.pt/QI/bibliografia/Aplicacoes_requisitos.pdf, acedido em 6/04/2010.

http://portal.iefp.pt/xeobd/attachfileu.jsp?look_parentBoui=16268001&att_display=n&att_download=y, acedido em 6/04/2010.

<http://www.chuman.com.br/catalogos/ensaios.pdf>, acedido em 5/07/2010.

Normas consultadas:

NP 42:1982 – Tintas e Vernizes, classificação.

NP ISO 2811-1:1999 – Tintas e Vernizes, determinação da massa volúmica, método do picnómetro.

NP 234:1995 – Tintas e Vernizes, viscosidade com o viscosímetro de Stormer.

NP EN ISO 2431:1998 – Tintas e Vernizes, avaliação da viscosidade aparente pela determinação do tempo de escoamento.

NP ISO 2808:2000 – Tintas e Vernizes, determinação da espessura da película.

NP EN ISO 6272:1996 – Tintas e Vernizes, ensaio da queda de massa.

NP EN ISO 6860:1997 – Tintas e Vernizes, ensaio de dobragem com mandril cónico.

NP 2375:1984 – Tintas e Vernizes, ensaio de embutimento.

NP EN 2409:1995 – Tintas e Vernizes, aderência pelo método da quadricula.

NP 2400:1984 – Tintas e Vernizes, ensaio de amortecimento do pêndulo.

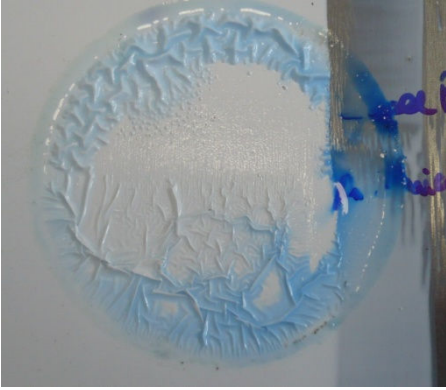
NP ISO 7253:1999 – Tintas e Vernizes, determinação da resistência ao nevoeiro salino.

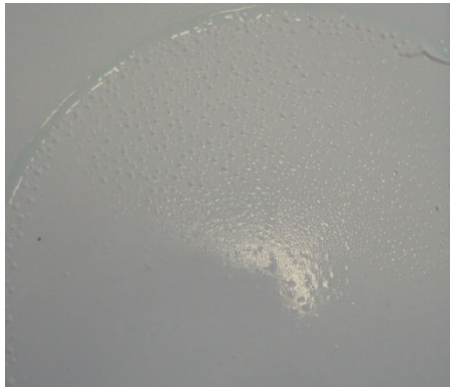
NP EN ISO 11341:2004 – Tintas e Vernizes, determinação da resistência ao QSun.

Anexos

Anexo A – Resistências químicas

Tabela A.1 – Comportamento das películas secas dos esmaltes quando em contacto com determinados reagentes químicos.

Número de ensaio	Reagente químico e Aspecto visual		
Ensaio 2	Nafta de Petróleo 		Xileno 
	Nafta de Petróleo 	Butanol 	Super pop amoniacal 

Ensaio 16	Butanol  Super Pop Amoniactal 
Ensaio 19	Super Pop Amoniactal 

Anexo B – Resistências QUV**Tabela B.1 – Resultados obtidos para resistência ao QUV de 100 em 100 horas.**

		Ensaio 2		Ensaio 4		Ensaio 8		Ensaio 11		Ensaio 13.1		Ensaio 16		Ensaio 17.1		Ensaio 19		Ensaio 20	
nº placa		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Início	L	91,83	92,12	92,84	92,84	92,28	91,87	91,32	91,24	92,31	92,52	89,99	90,03	91,06	91,09	90,92	90,93	90,17	90,98
	a	-1,76	-1,68	-1,99	-2,04	-1,58	-1,69	-1,80	-1,87	-1,45	-1,44	-1,63	-1,62	-1,65	-1,69	-1,60	-1,61	-2,32	-2,20
	b	-0,22	-0,81	0,39	0,58	-1,12	-0,57	-0,36	-0,19	-2,18	-2,11	-1,60	-1,26	-2,11	-1,97	-2,19	-2,20	-0,54	-1,56
100 h	L	91,76	91,98	92,79	92,79	92,11	91,77	91,28	91,22	92,26	92,45	89,78	89,67	90,91	90,94	90,82	90,81	90,30	90,98
	a	-1,65	-1,63	-1,66	-1,67	-1,61	-1,63	-1,72	-1,72	-1,70	-1,74	-1,76	-1,68	-1,71	-1,73	-1,75	-1,77	-2,08	-2,01
	b	-0,72	-1,01	-0,91	-0,89	-1,07	-0,92	-0,96	-0,99	-1,77	-1,61	-1,16	-0,71	-1,96	-1,88	-2,03	-2,01	-1,95	-2,32
Variação 100h	ΔL	0,07	0,14	0,05	0,05	0,17	0,10	0,04	0,02	0,05	0,07	0,21	0,36	0,15	0,15	0,10	0,12	-0,13	0,00
	Δa	-0,11	-0,05	-0,33	-0,37	0,03	-0,06	-0,08	-0,15	0,25	0,30	0,13	0,06	0,06	0,04	0,15	0,16	-0,24	-0,19
	Δb	0,50	0,20	1,30	1,47	-0,05	0,35	0,60	0,80	-0,41	-0,50	-0,44	-0,55	-0,15	-0,09	-0,16	-0,19	1,41	0,76
200 h	L	91,89	92,13	92,98	92,98	92,25	91,94	91,43	91,36	92,30	92,56	89,92	89,79	91,04	91,09	90,84	90,83	90,49	91,17
	a	-1,65	-1,63	-1,65	-1,64	-1,63	-1,62	-1,71	-1,70	-1,70	-1,71	-1,78	-1,67	-1,68	-1,71	-1,71	-1,72	-2,02	-1,98
	b	-0,99	-1,24	-1,29	-1,26	-1,29	-1,15	-1,24	-1,28	-1,82	-1,66	-1,30	-0,80	-2,18	-2,11	-2,10	-2,11	-2,46	-2,67
Variação 200h	ΔL	-0,06	-0,01	-0,14	-0,14	0,03	-0,07	-0,11	-0,12	0,01	-0,04	0,07	0,24	0,02	0,00	0,08	0,10	-0,32	-0,19
	Δa	-0,11	-0,05	-0,34	-0,40	0,05	-0,07	-0,09	-0,17	0,25	0,27	0,15	0,05	0,03	0,02	0,11	0,11	-0,30	-0,22
	Δb	0,77	0,43	1,68	1,84	0,17	0,58	0,88	1,09	-0,36	-0,45	-0,30	-0,46	0,07	0,14	-0,09	-0,09	1,92	1,11
300 h	L	91,87	92,10	93,01	93,01	92,26	91,88	91,41	91,23	92,11	92,43	89,77	89,66	90,93	90,98	90,69	90,70	90,39	91,04
	a	-1,59	-1,59	-1,59	-1,60	-1,59	-1,58	-1,66	-1,61	-1,71	-1,72	-1,66	-1,55	-1,59	-1,62	-1,74	-1,75	-1,92	-1,88
	b	-1,12	-1,34	-1,46	-1,14	-1,40	-1,26	-1,36	-1,15	-1,56	-1,38	-1,16	-0,65	-2,02	-1,96	-1,86	-1,86	-2,43	-2,52
Variação 300h	ΔL	-0,04	0,02	-0,17	-0,17	0,02	-0,01	-0,09	0,01	0,20	0,09	0,22	0,37	0,13	0,11	0,23	0,23	-0,22	-0,06
	Δa	-0,17	-0,09	-0,40	-0,44	0,01	-0,11	-0,14	-0,26	0,26	0,28	0,03	-0,07	-0,06	-0,07	0,14	0,14	-0,40	-0,32
	Δb	0,90	0,53	1,85	1,72	0,28	0,69	1,00	0,96	-0,62	-0,73	-0,44	-0,61	-0,09	-0,01	-0,33	-0,34	1,89	0,96
Média 300h	ΔL	-0,01		-0,17		0,005		-0,04		0,145		0,295		0,12		0,23		-0,14	
	Δa	-0,13		-0,42		-0,05		-0,2		0,27		-0,02		-0,065		0,14		-0,36	
	Δb	0,715		1,785		0,485		0,98		-0,675		-0,525		-0,05		-0,335		1,425	
ΔE		0,7268		1,8416		0,4876		1,001		0,741		0,6025		0,1453		0,4298		1,47642	

Anexo C – Resistências QSun**Tabela C.1 – Resultados obtidos para resistência ao QSun de 100 em 100 horas.**

	nº placa	Ensaio 2		Ensaio 4		Ensaio 8		Ensaio 11		Ensaio 13,3		Ensaio 16		Ensaio 17		Ensaio 19		Ensaio 20	
		3	5	2	4	3	4	5	6	4	5	4	5	3	4	4	5	3	5
Início	L	91,87	91,99	93,31	92,79	91,63	91,74	91,61	91,24	92,43	92,4	92,22	90,25	90,97	91,01	90,91	90,95	90,64	90,08
	a	-1,76	-1,69	-1,91	-2,09	-1,71	-1,74	-1,8	-1,72	-1,5	-1,5	-1,43	-1,58	-1,64	-1,64	-1,59	-1,6	-2,12	-2,42
	b	-0,19	-0,82	1,02	0,98	-0,65	0,48	-0,21	-0,68	-2,4	-2,43	-0,51	-1,76	-2,22	-2,28	-2,36	-2,39	-2,66	-1,46
100 h	L	91,81	91,71	93,44	92,91	91,71	91,76	91,53	91,24	91,94	91,74	91,93	89,93	91,01	91,01	90,68	90,71	90,53	90,15
	a	-1,59	-1,55	-1,47	-1,55	-1,56	-1,58	-1,59	-1,62	-1,71	-1,7	-1,6	-1,73	-1,68	-1,67	-1,71	-1,7	-1,93	-1,95
	b	-1,17	-1,35	-1,12	-1,49	-1,4	-1,42	-1,21	-1,36	-1,51	-1,43	0,07	-1,17	-2,29	-2,28	-1,89	-1,95	-3,11	-3,1
Variação 100h	ΔL	0,06	0,28	-0,13	-0,12	-0,08	-0,02	0,08	0	0,49	0,66	0,29	0,32	-0,04	0	0,23	0,24	0,11	-0,07
	Δa	-0,17	-0,14	-0,44	-0,54	-0,15	-0,16	-0,21	-0,1	0,21	0,2	0,17	0,15	0,04	0,03	0,12	0,1	-0,19	-0,47
	Δb	0,98	0,53	2,14	2,47	0,75	1,9	1	0,68	-0,89	-1	-0,58	-0,59	0,07	0	-0,47	-0,44	0,45	1,64
200 h	L	91,55	91,57	93,28	92,8			91,44	91,17					90,92	90,87			90,15	90,56
	a	-1,62	-1,57	-1,52	-1,55			-1,62	-1,69					-1,67	-1,65			-1,97	-1,96
	b	-0,86	-1,09	-0,78	-1,38			-0,98	-0,98					-2,1	-2,12			-3,11	-3,16
Variação 200h	ΔL	0,32	0,42	0,03	-0,01			0,17	0,07					0,05	0,14			0,49	-0,48
	Δa	-0,14	-0,12	-0,39	-0,54			-0,18	-0,03					0,03	0,01			-0,15	-0,46
	Δb	0,67	0,27	1,8	2,36			0,77	0,3					-0,12	-0,16			0,45	1,7
300 h	L							91,24	90,84					90,78	90,78			90,49	90,06
	a							-1,76	-1,77					-1,75	-1,76			-2,01	-2,05
	b							-0,66	-0,87					-2,03	-2,02			-3,11	-3,03
Variação 300h	ΔL							0,37	0,4					0,19	0,23			0,15	0,02
	Δa							-0,04	0,05					0,11	0,12			-0,11	-0,37
	Δb							0,45	0,19					-0,19	-0,26			0,45	1,57
Média 300h	ΔL							0,385						0,21				0,085	
	Δa							0,005						0,115				-0,24	
	Δb							0,32						-0,225				1,01	
ΔE								0,50						0,33				1,04	