

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL

ALINE MISSIAGGIA

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS EM PÓ BASE EPÓXI-POLIÉSTER PARA
APLICAÇÃO EM MÓVEIS DE AÇO**

Farroupilha,

2018

ALINE MISSIAGGIA

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS EM PÓ BASE EPÓXI-POLIÉSTER PARA
APLICAÇÃO EM MÓVEIS DE AÇO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para a obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

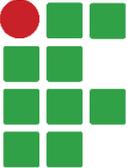
Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: Tintas em pó

Orientador: Edson Luiz Francisquetti

Co-orientador: Douglas Alexandre Simon

FARROUPILHA,
2018

	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul.	
	Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais.	

Dissertação intitulada Desenvolvimento de tintas em pó base epóxi-poliéster para aplicação em móveis de aço, de autoria de Aline Missiaggia, aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Douglas Gamba
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a Dra. Eveline Bischoff
Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia do Rio Grande do Sul

Prof.^a Dra. Melissa Dietrich da Rosa
Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Douglas Alexandre Simon – Co-orientador
Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti - orientador
Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. André Zimmer
Coordenador(a) do PPG-TEM

Data de aprovação: 19, de novembro de 2018.

Avenida São Vicente, 785 | Bairro Cinquentenário | CEP: 95180-000 |
Farroupilha/RS

RESUMO

Tintas em pó são polímeros utilizados para proteger e decorar superfícies. Apresentam facilidade de aplicação, baixo custo e são livre de solventes, sendo a principal alternativa de acabamento nas indústrias. A empresa Telasul, consome 30 toneladas de tinta em pó por mês e identifica como oportunidade de crescimento vertical e redução de custo do produto final, a produção da sua própria matéria prima. Desenvolveu-se então, composições de tintas em pó para fabricação própria visando obter propriedades similares a da tinta em pó comercial homologada na aplicação. A tinta comercial, denominada A, foi caracterizada pela análise de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e análise do teor de dióxido de titânio. Com base nos resultados da tinta A, foram desenvolvidas as propostas de composição B, C e D. As tintas propostas foram processadas e juntamente com a tinta A, foram analisadas por FTIR, TGA, análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), tempo de gel e distribuição granulométrica. Após as tintas foram aplicadas sobre corpos de prova e avaliadas pela espessura média de camada aplicada, análise de cor, peso específico, rendimento teórico e quanto a resistência à corrosão e resistência a luz UV. Ao comparar a tinta A com as tintas B, C e D pelas análises de FTIR, TGA, DSC, tempo de gel e análise do peso específico, identificou-se que a tinta A, possivelmente apresenta o maior teor de resina e o menor teor de sulfato de bário entre as composição. Pelas análises de tempo de gel e DSC identificou-se que as tintas com menor teor de sulfato de bário na composição apresentaram maior tempo e temperatura de ponto gel. Pelas análises de distribuição do tamanho de partícula, espessura média de camada aplicada, análise de cor, peso específico e rendimento teórico, se identificou que a tinta A tende a ser mais econômica na aplicação, seguida pela ordem B, C e D. Para obter o mesmo desempenho da tinta A, é necessário ajustar o tamanho médio de partícula do pó para 30 a 33 μm e reduzir o teor de BaSO_4 das tintas para atingir o peso específico de $1,75 \text{ g.cm}^{-3}$. Na análise de resistência a corrosão, as amostras A, B, C e D apresentaram migração subcutânea no corte em x equivalentes, no entanto as tintas B, C e D apresentaram pequenos pontos de descascamento de tinta ao longo das amostras. Na análise de resistência a luz UV identificou-se que após 24 horas de exposição, todos os revestimentos apresentaram diferença de tonalidade. Com exceção da tinta A, percebeu-se que, quanto maior o teor de BaSO_4 , menor a influência da luz UV sobre a tonalidade da tinta.

Palavras-chave: Tinta em pó. Revestimentos metálicos. Móveis de aço.

ABSTRACT

Powder coatings are polymers used to protect and decorate surfaces. They are easy to apply, low cost and are solvent free, being the main alternative of finishing in the industries. The company Telasul, consumes 30 tons of powder coating per month and identifies as an opportunity for vertical growth and cost reduction of the final product, the production of its own raw material. Powder coating compositions were then developed for self-fabrication in order to obtain properties similar to commercially available powdered coating in the application. Commercial coating, named A, was characterized by Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and titanium dioxide content analysis. Based on the results of coating A, the compositions B, C and D were developed. The proposed coatings were processed and together with coating A, were analyzed by FTIR, TGA, differential scanning calorimetry (DSC) analysis, gel and granulometric distribution. After the powder samples were applied on test specimens and evaluated by the average layer thickness applied, color analysis, specific weight, theoretical yield, resistance to corrosion and resistance to UV light. By comparing powder A with B, C and D by the FTIR, TGA, DSC, gel time and specific weight analysis, it was identified that coating A possibly has the highest resin content and lowest content of barium sulphate between the compositions. By the gel time analysis and DSC it was identified that the coating with lower content of barium sulphate in the composition presented higher time and temperature of gel point. From the analyzes of particle size distribution, average layer thickness applied, color analysis, specific weight and theoretical yield, it was identified that coating A tends to be more economical in the application, followed by order by B, C and D. To obtain the same performance of coating A, it is necessary to adjust the average particle size of the powder to 30 to 33 μm and reduce the BaSO_4 content of the paints to reach the specific weight of $1,75 \text{ g.cm}^{-3}$. In the corrosion resistance analysis, samples A, B, C and D showed subcutaneous migration at the cut in x equivalents, however the samples B, C and D showed small spots of paint stripping along the samples. In the analysis of resistance to UV light it was identified that after 24 hours of exposure, all the coatings showed a difference of tonality. With the exception of sample A, it was found that the higher the BaSO_4 content, the lower the influence of UV light on the hue of the coating.

Keywords: Powder coating. Metal coating. Steel furniture.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO DO ESTÁGIO.....	10
1.2	OBJETIVO GERAL.....	10
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
2	REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1	CONCEITO GERAL	11
2.2	TINTAS EM PÓ	11
2.2.1	Tintas em pó termoplásticas e termorrígidas	12
2.2.2	Tintas para aplicação em móveis de cozinha de aço	12
2.2.3	Constituintes para obtenção da tinta em pó do tipo termorrígido	13
2.2.3.1	Resinas	13
2.2.3.1.1	<i>Resina epóxi</i>	14
2.2.3.1.2	<i>Resina poliéster</i>	15
2.2.3.1.3	<i>Resina híbrida epóxi-poliéster</i>	16
2.2.3.2	Pigmentos e cargas inorgânicas.....	17
2.2.3.2.1	<i>Dióxido de titânio</i>	17
2.2.3.2.2	<i>Sulfato de bário</i>	18
2.2.3.3	Aditivos.....	18
2.2.3.3.1	<i>Aditivo de superfície</i>	18
2.2.3.3.2	<i>Catalizadores</i>	19
2.2.3.3.3	<i>Agentes de fluxo</i>	19
2.2.3.3.4	<i>Estabilizantes</i>	19
2.2.4	Processo de fabricação de tintas em pó	19
2.2.5	Aplicação da tinta em pó	21
2.2.6	Desempenho da tinta em pó na aplicação	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	MATERIAIS	23
3.1.1	Tinta em pó comercial	23
3.1.2	Constituintes utilizados para obtenção das tintas em pó	23
3.1.3	Substrato metálico para aplicação da tinta	24
3.1.4	Tratamento superficial	24
3.2	MÉTODOS	25
3.2.1	Avaliação da tinta comercial A	26

3.2.1.1	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier.....	26
3.2.1.2	Análise Termogravimétrica.....	26
3.2.1.3	Teor de dióxido de titânio	26
3.2.2	Elaboração das formulações de tintas em pó.....	26
3.2.3	Processamento das tintas em pó.....	26
3.2.4	Caracterização das tintas em pó.....	28
3.2.4.1	Análise de calorimetria exploratória diferencial	28
3.2.4.2	Distribuição do tamanho de partícula	28
3.2.5	Aplicação das tintas em substrato metálico	28
3.2.5.1	Tratamento superficial	28
3.2.5.2	Aplicação e cura do revestimento em pó.....	28
3.2.6	Análise dos revestimentos	28
3.2.6.1	Espessura média de camada aplicada.....	28
3.2.6.2	Análise de cor.....	29
3.2.6.3	Peso específico teórico	30
3.2.6.4	Rendimento teórico	30
3.2.6.5	Ensaio de névoa salina	30
3.2.6.6	Ensaio acelerado de exposição a luz ultravioleta (UV).....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	AVALIAÇÃO DA TINTA COMERCIAL A	32
4.1.1	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier	32
4.1.2	Análise termogravimétrica	33
4.1.3	Teor de dióxido de titânio	34
4.2	DESENVOLVIMENTO FORMULAÇÃO	35
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS EM PÓ.....	35
4.3.1	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier	35
4.3.2	Análise Termogravimétrica	37
4.3.3	Análise de calorimetria exploratória diferencial	39
4.3.4	Distribuição do tamanho de partícula	43
4.4	AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	44
4.4.1	Espessura média de camada aplicada	44
4.4.2	Análise de cor	46
4.4.3	Peso específico	47
4.4.4	Rendimento teórico.....	48
4.4.5	Ensaio de névoa salina	49

4.4.6	Ensaio acelerado de exposição à luz ultra violeta	51
5	CONCLUSÕES	53
	REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

Revestimentos em pó, comumente chamados de tinta, são polímeros utilizados para proteger e decorar superfícies. Sua utilização originou-se nos Estados Unidos no período de 1950, onde a aplicação era destinada para proteção anticorrosiva, sem apresentar efeito decorativo devido a sua alta espessura de camada aplicada (FAZENDA, 1995).

Na tentativa de melhorar a aplicação das tintas em pó, entre 1965 à 1967, lançou-se no mercado europeu a primeira pistola para aplicação, onde foi possível controlar a camada aplicada devido ao princípio de eletrostática (FAZENDA, 1995).

A partir deste acontecimento, as tintas em pó ganharam grande aceitação no mercado e nas décadas de 70 e 80, passaram a ocupar mercados em que a tinta líquida era tradicionalmente utilizada (CAMARGO, 2002).

Diferente das tintas líquidas, nesta tecnologia, o pó pulverizado em excesso pode ser coletado, reciclado e reutilizado promovendo maior eficiência na aplicação. Não há emissão de compostos orgânicos voláteis, minimizando as emissões de gases na atmosfera. As matérias primas utilizadas na formulação, geralmente não são perigosas e ainda, tem-se economia de energia no processo de cura, com quase nenhuma compensação de ar na estufa, o que não ocorre nas tintas líquidas à base de solventes (BARLETTA et al., 2007; CRAPPER, 2012).

Diante desses fatores, as tintas em pó tornaram-se a principal alternativa nas indústrias, atendendo diversos segmentos, tal como na indústria de móveis de aço.

A indústria metalúrgica Telasul, uma das principais fabricantes de cozinhas de aço do Brasil, identifica como oportunidade de crescimento vertical, redução de custo do produto final e diversificação, a produção da sua própria matéria prima, a tinta em pó. Como referência, cita-se o Grupo Weg, que em meados dos anos 90 lançou uma linha de tintas em pó para atender as necessidades do Grupo Weg e abastecer grande parte do mercado nacional (MORAES, 2004).

Este trabalho consiste no desenvolvimento de propostas de tintas em pó para fabricação própria. O potencial das tintas propostas foi avaliado por meio da comparação das tintas desenvolvidas com uma tinta comercial consolidada na aplicação.

1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO DO ESTÁGIO

O consumo mensal de 30 toneladas de tinta em pó branca na indústria Telasul tem estimulado pesquisas que visem à fabricação da sua própria matéria prima, com o objetivo de promover o crescimento vertical da empresa e reduzir o custo final dos móveis de aço.

1.2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver tintas em pó para utilização em móveis de aço e avaliar o seu potencial através de uma análise comparativa das propriedades térmicas, físicas, químicas e de aplicação entre as tintas desenvolvidas e uma tinta comercial homologada na aplicação.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a composição da tinta em pó comercial consolidada na aplicação de móveis de aço por meio da análise de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e análise do teor de dióxido de titânio;
- Com base na avaliação da tinta comercial, desenvolver as propostas de tinta em pó visando o menor custo de fabricação;
- Avaliar as tintas obtidas e a tinta comercial por meio das análises de FTIR, TGA, análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), tempo de gel e análise de distribuição granulométrica;
- Aplicar as tintas em pó em substrato metálico e avaliar os revestimentos obtidos quanto à espessura média de camada aplicada, análise de cor, peso específico, rendimento teórico e quanto às resistências à corrosão e a exposição à luz ultravioleta (UV).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CONCEITO GERAL

Revestimentos orgânicos de superfícies, mais conhecidos como tintas são polímeros utilizados principalmente para proteger e decorar superfícies. Existe uma ampla diversidade de materiais poliméricos utilizados como matéria prima para revestimentos, sendo os principais: alquídicos, poliésteres, epóxi, acrílicos, vinílicos, borracha clorada, maleicos, melamínicos, ureicos, poliuretânicos, entre outros (CAMARGO, 2002; FAZENDA, 1995).

A utilização das tintas abrange diversas áreas de aplicação, como a construção civil, a indústria automobilística, os eletrodomésticos e produtos industriais devido ao excelente custo benefício. Como exemplo, uma tinta com espessura de 75 micrometros (μm) representa 0,8 % do valor de um carro de passeio e ainda assim, o protege contra a corrosão e melhora o seu aspecto visual. Uma tinta com espessura de um décimo de um fio de cabelo humano protege latas de alimentos contra a corrosão, mantendo o sabor e a conservação do alimento. Já na indústria em geral, a utilização de revestimentos em pó geralmente representa cerca de 5 % do custo total da estrutura de um produto, onde há constante busca por revestimentos com maior economia de aplicação aliado a boas propriedades (BAO; ZHANG; GAWNE, 2012; FAZENDA, 1995).

2.2 TINTAS EM PÓ

As tintas em pó vêm ganhando espaço nas aplicações industriais devido as suas vantagens na aplicação. Por ser isenta de solventes, resultam em emissões insignificantes de compostos orgânicos voláteis (VOC), o que em meio a uma regulamentação ambiental rigorosa, promove a sua utilização. Nesta tecnologia, também pode-se utilizar praticamente 100 % da tinta aplicada através de sistemas de recuperação de pó. Ademais, tem-se economia de energia no processo de cura, onde o ar contido na estufa pode ser continuamente circulado com quase nenhuma compensação de ar (BARLETTA et al., 2007; BARMUTA; CYWIŃSKI, 2001; YE; DOMNICK, 2003).

Segundo publicação pela *Grand View Research* (2016), os principais produtores globais de tintas em pó são a *AkzoNobel*, a *Axalta Coating Systems*, a *PPG Industries*, a *IGP Pulvertechnik AG*, a *Sherwin-Williams*, a *BASF*, a *Valspar*

Corporation, a *Allnex Italy Srl*, a *TCI Powder Coatings*, a *Nippon Paint*, a *Evonik Industries*, a *Kansai Paint* e a *Jotun*, onde o faturamento das tintas em pó no mercado global atingiu 8,6 bilhões de dólares em 2015, devendo alcançar até 2020, o faturamento de 12,5 bilhões de dólares.

No mercado nacional, a Associação Brasileira dos fabricantes de tintas (Abrafati) divulgou o resultado do faturamento de 2016 de forma consolidada. As tintas líquidas e em pó representaram um faturamento de R\$ 3,39 bilhões de dólares, sendo que o Brasil está entre os cinco maiores mercados mundiais em tintas.

2.2.1 Tintas em pó termoplásticas e termorrígidas

As tintas em pó são formuladas individualmente de forma a atender necessidades específicas de propriedade e acabamento para cada aplicação. Existem dois principais tipos de tintas em pó disponíveis no mercado, a tinta em pó termoplástica e a termorrígida (DU et al., 2016).

As tintas em pó termoplásticas diferenciam-se das termorrígidas por não sofrerem qualquer transformação química após a sua fusão. Costumam apresentar deficiência na resistência à solventes, pequena aceitação de pigmentos e alta temperatura de fusão, sendo comumente substituídos por tintas em pó termorrígidas. (FAZENDA, 1995; ULRICH, 1993)

As tintas em pó termorrígidas utilizam resinas com baixo peso molecular, que ao serem submetidas às elevadas temperaturas, fundem e formam uma estrutura reticulada, tridimensional, infusível e com peso molecular infinito. As características reológicas destes sistemas de resina produzem revestimentos superficiais finos e com propriedades equivalentes ou superiores as tintas líquidas (BAO et al., 2012; ULRICH, 1993).

2.2.2 Tintas para aplicação em móveis de cozinha de aço

Na indústria moveleira nacional, os móveis de madeira representam 77% do mercado. Em segundo lugar, aparecem os móveis metálicos, representando cerca de 10% de toda a produção moveleira do Brasil. Os móveis de aço são comercializados principalmente em redes atacadistas nacionais e se destinam à parcela da população com menor poder aquisitivo (classes sociais C, D e E) (SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS, 2008).

Por se tratar de um produto comercializado para classe C, D e E, o principal fator de escolha do consumidor é o custo do produto, promovendo uma margem de contribuição pequena na venda de cada módulo de cozinha.

Depois do aço, a matéria prima mais significativa na estrutura de um móvel de cozinha, é a tinta em pó, que deve apresentar boa cobertura em baixa camada de tinta aplicada. Isto possibilita aplicar uma camada de tinta mais fina, aumentando a relação de área pintada por quilograma de tinta e reduzindo custo no produto final.

Independente da classe social, os consumidores estão em busca de móveis práticos, eficientes, confortáveis e bonitos, sendo um importante critério a se avaliar, o aspecto visual do revestimento. O revestimento deve ter bom alastramento, evitando aspecto “casca de laranja”.

Ao contrário dos móveis de madeira, os móveis de aço mantem as características originais da estrutura, sem apresentar dilatação e empenamento do material. Sua superfície não absorve gorduras, facilitando a limpeza e higienização. O aço é também, 100% reciclável e o processo de estampagem e pintura, possibilita a criação de diferentes acabamentos. A desvantagem do móvel de aço em relação à madeira é o fenômeno de corrosão, onde a pintura é um dos principais métodos utilizados para retardar a tendência termodinâmica à corrosão (BOSSARDI, 2007).

Segundo norma ABNT NBR 14033, que determina a resistência e durabilidade para móveis de cozinha, a resistência mínima à corrosão a ser atingida, é de 300 horas de exposição à névoa salina. No entanto, a Telasul busca resistência mínima de 500 horas de exposição.

O tipo mais comum de tinta aplicada em móveis de cozinha de aço são revestimentos em pó termorrígido do tipo híbrido (epóxi poliéster).

2.2.3 Constituintes para obtenção da tinta em pó do tipo termorrígido

2.2.3.1 Resinas

As resinas são o componente chave de qualquer tinta. Sua escolha influencia diretamente na durabilidade, nas condições de aplicação e cura do revestimento. O sistema de resinas é ainda o principal contribuinte para as propriedades de dureza, flexibilidade, adesão, brilho e resistência química do revestimento final (FAZENDA, 1995; MARTINS, 2009; RELOSI, 2016).

As principais resinas utilizadas em tintas termorrígidas são a epóxi e a poliéster, porém outras importantes resinas estão disponíveis no mercado, como a

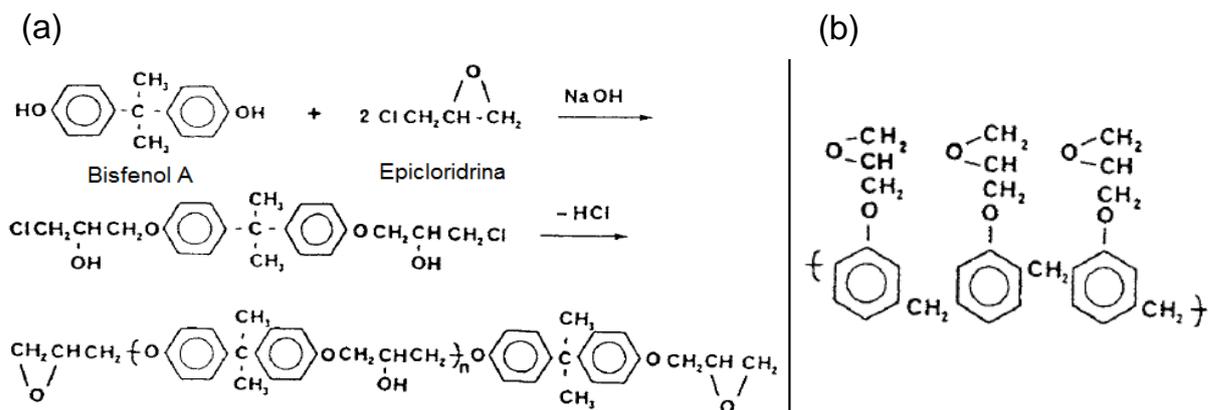
acrílica e o poliuretano (MARTINS, 2009).

2.2.3.1.1 Resina epóxi

A resina epóxi, também chamada de glicidila, é obtida a partir da reação de epicloridrina e bisfenol A (Figura 1 (a)) com a presença do grupo glicidila nos terminais da molécula linear. É possível também obter a resina epóxi Novolac (Figura 1 (b)), que promove maior dureza e maior reatividade no sistema (FAZENDA, 1995).

O grupo glicidila confere ao revestimento, alta resistência química, adesão e dureza devido a sua polaridade, porém fraca estabilidade à luz e ao calor, devido à presença de núcleos aromáticos (GOODMAN, 1999; MAFI et al., 2008; RELOSI, 2016).

Figura 1 - Estrutura química dos principais tipos de resina epóxi (a) obtida através da reação de epicloridrina e bisfenol A e (b) do tipo Novolac



Fonte: Goodman (1999).

Um dos principais usos do revestimento epóxi se destina para isolamentos elétricos e aplicações que demandam de proteção à corrosão, como tubulações de gás e óleo. Por apresentarem baixa resistência à intempéries, a aplicação é restrita para uso interno ou áreas de pouca exposição à luz ultravioleta (UV) (ULRICH, 1993).

Para fabricação da tinta em pó epóxi, recomenda-se utilizar resina com ponto de fusão entre 80 à 115°C e equivalente epoxídico de 800 à 1000g, onde o equivalente epoxídico é definido como a quantidade em gramas da resina que contém um grama do grupo epóxi. Valores baixos para o equivalente epoxídico estão associados aos valores baixos de ponto de fusão, que promovem boa fluidez na aplicação, porém o pó tende a aglutinar formando grumos na estocagem. Já altos

valores de equivalente epoxídico e alto ponto de fusão, resultam em revestimentos com baixa fluidez e boas características de estocagem (FAZENDA, 1995).

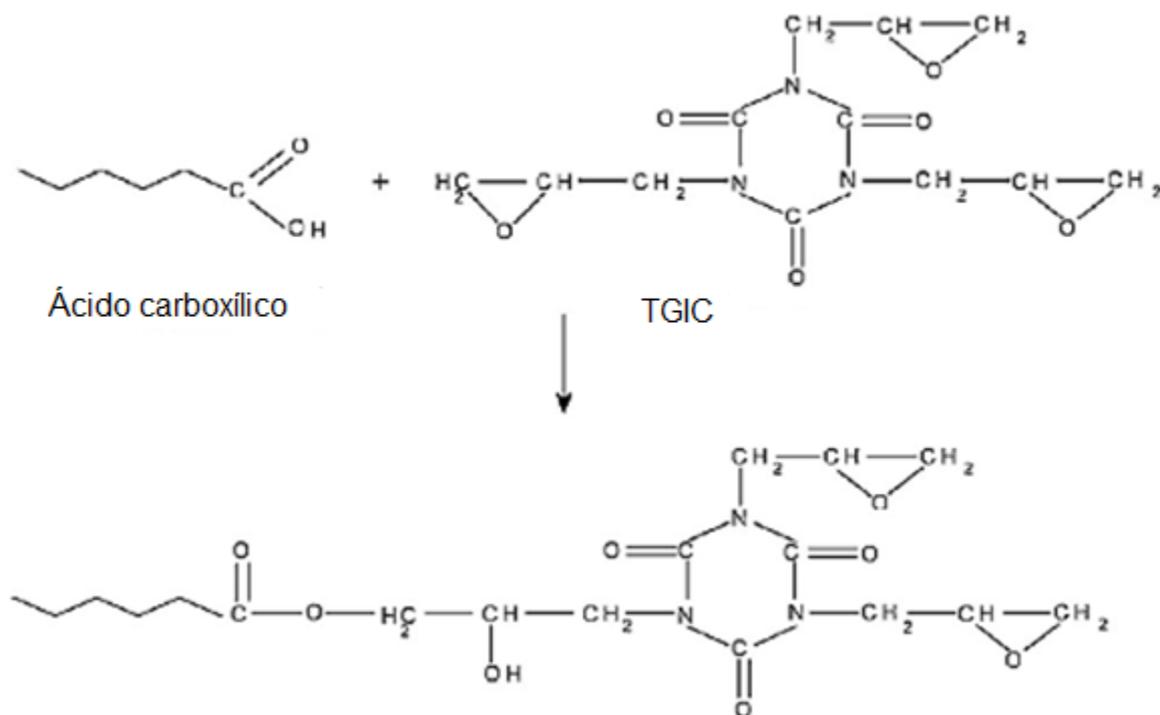
2.2.3.1.2 Resina poliéster

A resina poliéster apresenta em sua estrutura, o grupo éster e é obtida a partir da reação entre poliácidos e poliálcoois, que podem ser de diferentes tipos e influenciam diretamente na flexibilidade do filme de tinta formado (FAZENDA, 1995).

As principais propriedades da resina poliéster são estabilidade ao calor e a luz, resistência ao intemperismo, excelente aspecto do acabamento (brilho e nivelamento), boa adesão e flexibilidade, porém, resistência química inferior ao sistema epoxídico (WICKS et al., 2007).

As tintas em pó à base poliéster podem ser classificadas de acordo com a sua forma de reticulação, podendo ser do tipo poliéster puro, do tipo híbrido e do tipo poliuretânica (FAZENDA, 1995). O revestimento poliéster mais utilizado é o poliéster puro produzido com o agente de cura triglicidil-isocianurato (TGIC) (Figura 2) (WICKS et al., 2007).

Figura 2 – Esquema da reação de cura da tinta do tipo poliéster puro



Fonte: Adaptado de Piazza et al. (2012).

2.2.3.1.3 Resina híbrida epóxi-poliéster

As propriedades de tintas em pó do tipo híbrida dependem da relação da quantidade de cada resina adicionada. A relação 50 % poliéster e 50 % epóxi resulta em um revestimento com excelente resistência química e resistência à água em ebulição, porém a resistência a intempéries é deficiente. A relação 70 % poliéster e 30 % epóxi, que é a mais utilizada, produz um revestimento com melhor comportamento à intempérie, maior resistência ao amarelecimento, porém, apresenta menor resistência química (FAZENDA, 1995).

Essa mudança de propriedades ocorre devido as diferentes características de cada resina. A resina epóxi apresenta alta densidade promovendo ótimas propriedades de aderência, dureza e resistência química, porém a presença de núcleos aromáticos em sua estrutura promove fraca estabilidade à luz e ao calor, apresentando maior facilidade de decomposição térmica e não sendo recomendada para aplicações externas e com exposição ao calor (FAZENDA, 1995; GOODMAN, 1999). A resina poliéster, no entanto, torna o produto final extremamente resistente ao intemperismo natural, ao amarelecimento e a ação conjugada de umidade e radiação ultravioleta (GOODMAN, 1999; MARTINS, 2009).

A relação 70% poliéster e 30% epóxi é a mais utilizada em revestimentos do tipo híbrido. Essa relação permite a obtenção de um revestimento intermediário entre o epóxi e o poliéster, apresentando melhor comportamento à intempérie com maior resistência ao amarelamento quando comparado ao revestimento epóxi e maior resistência química, quando comparada ao revestimento poliéster (CRAPPER, 2012; RELOSI, 2016; WICKS et al., 2007).

Costuma-se utilizar em um sistema 70% poliéster e 30% epóxi, uma resina poliéster com índice de acidez entre 30 e 40 e uma resina epóxi com equivalente epoxídico entre 800 e 950.

No caso de revestimentos híbridos, a reação de cura ocorre através da reação entre a resina epóxi e poliéster, sendo necessário apenas a adição de aditivos acelerantes para uma condição de cura em uma velocidade mais aceitável (10 à 15 minutos à 150 - 200 °C). Geralmente adiciona-se catalizadores como os sais de amônio quaternário. Essa adição pode estar incorporada às resinas poliésteres ou podem ser adicionadas na forma de *master bath* (CRAPPER, 2012; FAZENDA, 1995; PIAZZA et al., 2012)

Um exemplo de uma composição básica de uma tinta 70 % poliéster e 30% epóxi, está representada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição básica de uma tinta em pó 70 % poliéster e 30% epóxi

Matéria prima	Peso (%)
Poliéster - Resina Urulac 3560 (IA:30-40) da empresa DSM Resins	42,0
Epóxi - Resina Araldite G-7004 da empresa Giba-Geigy	19,8
Dióxido de titânio	20,0
Sulfato de bário	13,0
Agente nivelante Modaflow - Monsanto	5,0
Benzoína	5,0

Fonte: Adaptado de Fazenda (1995).

2.2.3.2 Pigmentos e cargas inorgânicas

Os teores de cargas e pigmentos adicionados na formulação devem ser controlados, pois altos teores de carga significam proporcionalmente menores teores de resina e conseqüentemente a tinta torna-se mais porosa, permeável e, com menor resistência à corrosão (CASTRO, 2009; FAZENDA, 1995).

Para revestimentos brancos, utiliza-se geralmente o pigmento inorgânico de dióxido de titânio e carga de sulfato de bário. A proporção de ambos influencia no poder de cobertura, brilho, densidade e estabilidade do revestimento.

2.2.3.2.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é o pigmento branco mais utilizado devido ao seu alto índice de refração. O poder de cobertura de um revestimento branco depende da capacidade que o revestimento tem em refletir a luz em sua totalidade. Se o filme for de cobertura incompleta, parte da luz é absorvida e parte é espalhada, dando um aspecto acinzentado à cor, portanto, pigmentos com maior índice de refração promovem maior poder de cobertura à tinta (FAZENDA, 1995).

O TiO_2 pode ser encontrado no mercado em duas formas cristalinas, a anatase, com estrutura ortorrômbica e índice de refração de 2,50, e o rutilo, com estrutura tetragonal e índice de refração de 2,76 (WICKS et al., 2007).

O rutilo é mais utilizado, pois oferece cerca de 20% a mais de poder de

cobertura em relação ao anatase. Outra diferença está na fotorreatividade. Os filmes de revestimento pigmentados com anatase apresentam menor resistência ao intemperismo, podendo ocorrer a calcinação do pigmento. Embora o rutilo seja menos fotorreativo, também sofre ação com o tempo. O problema é minimizado quando o pigmento recebe tratamento da superfície das partículas durante a sua fabricação, incorporando pequenos percentuais de sílica e/ou alumina (DUIVENVOORDE, 2000; FAZENDA, 1995; WICKS et al., 2007).

Para obter a tonalidade de branco desejada, a cor dos revestimentos pode ser ajustada por matização adicionando uma pequena quantidade do pigmento azul de ftalocianina, que reduz o tom amarelado do branco (WICKS et al., 2007).

2.2.3.2.2 *Sulfato de bário*

Para a coloração branca, a principal carga utilizada em tintas em pó é o sulfato de bário. O sulfato de bário apresenta maior densidade ($4,5 \text{ g.cm}^{-1}$) que o dióxido de titânio ($4,0 \text{ g.cm}^{-1}$) e portanto, é necessário maior peso de revestimento para cobrir a mesma área, reduzindo o rendimento da tinta em pó (CRAPPER, 2012). Além disso, o sulfato de bário possui menor índice de refração (1,64) quando comparado ao dióxido de titânio (2,76), indicando menor poder de cobertura do revestimento (CAMARGO, 2002; CASTRO, 2009).

2.2.3.3 Aditivos

Os aditivos são utilizados para alcançar ou maximizar propriedades e são divididos em diferentes classes de acordo com a propriedade que se almeja atingir. Recomenda-se utiliza-los em concentrações inferiores a 5 % da composição, a fim de evitar problemas na aplicação, qualidade e aspecto do filme aplicado (CAMARGO, 2002; CASTRO, 2009; FAZENDA, 1995).

2.2.3.3.1 *Aditivo de superfície*

Um dos aditivos mais utilizados é a benzoína que previne a formação de filmes porosos. Poros podem ser formados no processo de cura, onde ocorre uma redução drástica de viscosidade anterior à fusão das partículas de pó. Durante esse processo, bolhas de ar ficam presas no revestimento e na ausência de um agente de degaseificação, como a benzoina, as bolhas de ar ficariam aparentes após o processo de cura (JAHROMI et al., 2003; MAXWELL et al., 2001).

2.2.3.3.2 *Catalizadores*

Catalizadores são comuns na composição para promover a cura em temperaturas menores ou em menor tempo. Catalizadores mais comuns para revestimentos epóxi/poliéster são os haletos de alquil ou aril amônio e aminas terciárias. É importante que o catalisador não reaja em temperatura ambiente ou na temperatura de processo (FAZENDA, 1995).

2.2.3.3.3 *Agentes de fluxo*

Agentes de fluxo são aditivos utilizados para promover uma boa fluidização do pó, evitando a sua aglomeração. A fluidez do pó é necessária no momento da aplicação, pois o pó de tinta deve fluir continuamente pela pistola de aplicação para promover um revestimento com espessura de camada de tinta uniforme. A uniformidade da camada aplicada além de auxiliar no acabamento do revestimento, possibilita maior facilidade no controle e regulagem das vazões de pó, resultando em economia na aplicação. Estes aditivos são constituídos por sílica e óxido de alumínio (FAZENDA, 1995; MAZUMDER et al., 1997; SHAH; ZHANG; ZHU, 2006).

2.2.3.3.4 *Estabilizantes*

Para garantir um processamento seguro, sem a degradação da fração polimérica, comumente adicionam-se estabilizantes na composição da tinta. Além de evitar a degradação por oxidação, protege o revestimento final contra o envelhecimento e intempéries. Um estabilizante usual é o tris (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito (FAZENDA, 1995).

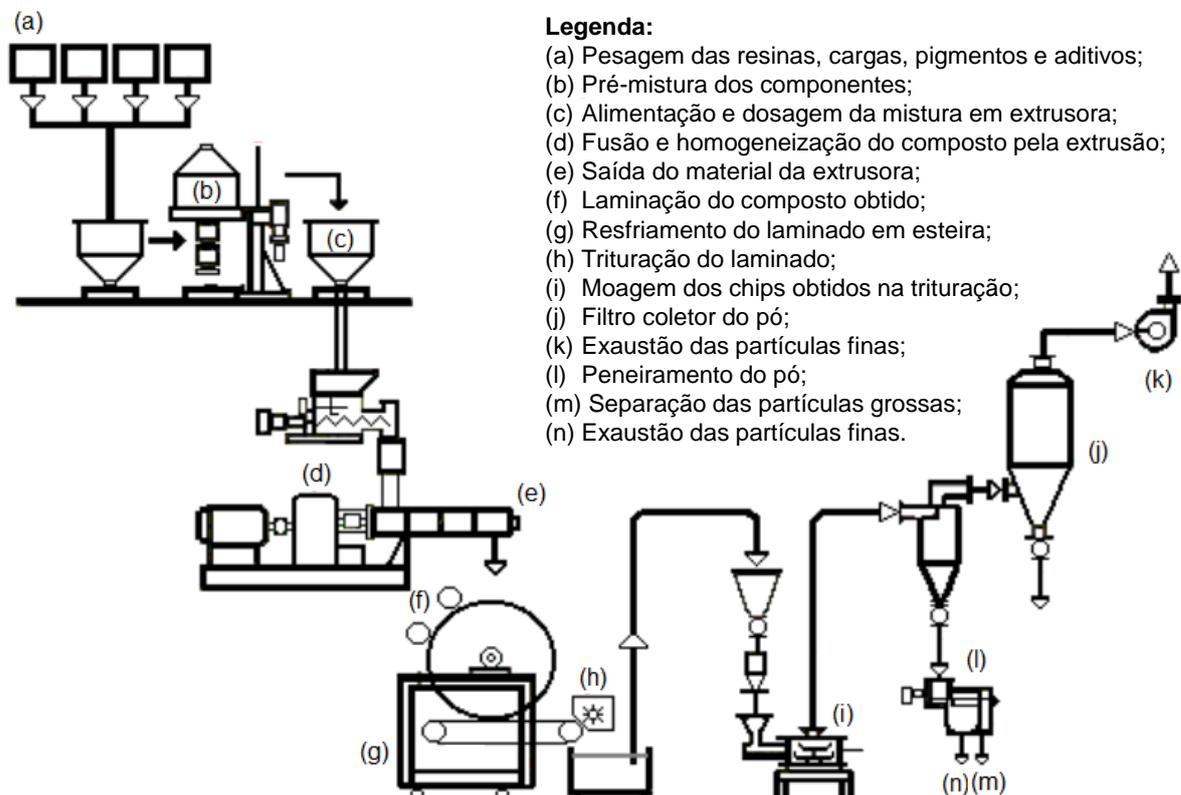
2.2.4 Processo de fabricação de tintas em pó

O processo de fabricação da tinta em pó consiste nas etapas ilustradas na Figura 3. O processo inicia com a pré-mistura dos constituintes da tinta em pó (b). Esta etapa deve ser realizada a temperatura ambiente e deve garantir uma boa homogeneização para que se obtenha uma tinta em pó uniforme nas suas propriedades. Após a pré mistura, deve-se alimentar a extrusora com o material (c) o mais rápido possível para que não ocorra a separação das matérias primas devido à diferença de densidade e tamanho de partícula entre os materiais (DU et al., 2016; FAZENDA, 1995). Na extrusão (d), a força de cisalhamento provocada pelo movimento da rosca completa a homogeneização dos componentes. Nesta etapa

ocorre também a fusão da resina, em temperaturas entre 75 à 105°C. As propriedades dos revestimentos são influenciadas pelo tempo de residência do material no canhão, pela força de cisalhamento e temperaturas de extrusão (FAZENDA, 1995; WICKS et al., 2007).

Após a extrusão, o material fundido passa entre rolos (f), conferindo ao material, a forma de lâmina. Posteriormente, o material é resfriado em esteira (g) e granulado grosso por um triturador (h). Os chips obtidos na trituração passam pelo moinho para obtenção da forma de pó (i). Os filtros coletores (j) separam as partículas finas que vão para a exaustão (k). O restante do pó passa por uma peneira (l), separando as partículas maiores (m) e a tinta própria para embalagem e comercialização (n). A etapa de separação das partículas finas e grossas é muito importante, visto que, a distribuição granulométrica influencia diretamente na eficiência da aplicação da tinta em pó (SHAH et al., 2006). As partículas muito finas são separadas através de ciclones e as partículas grossas, são retidas no peneiramento. As partículas aceitas são separadas pelo equipamento e estarão prontas para embalagem e posterior aplicação (FAZENDA, 1995).

Figura 3 - Etapas de fabricação de uma tinta em pó



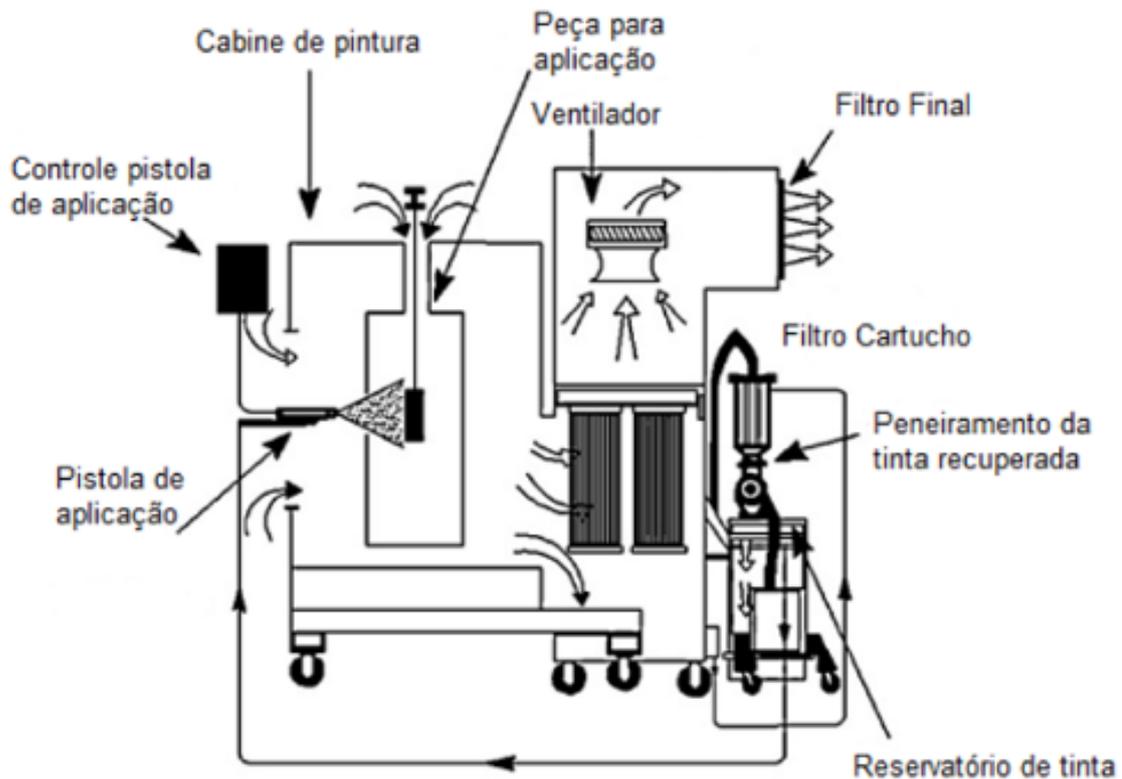
Fonte: Fazenda (1995).

2.2.5 Aplicação da tinta em pó

O processo de aplicação de revestimentos em pó consiste em, primeiramente, submeter o substrato metálico ao tratamento superficial, no qual se eliminam óleos e contaminantes e aplica-se uma proteção superficial no substrato (EIVAZ MOHAMMADLOO et al., 2012). Após esta etapa, o substrato passa por uma estufa de secagem e quando inteiramente seco, aplica-se o revestimento em pó de forma manual ou automatizada. As peças são encaminhadas para o processo de cura em estufa e o processo é finalizado (PEDRO, 2013; RELOSI, 2016).

Para a aplicação de tintas em pó, utiliza-se o processo de pulverização eletrostática (Figura 4) que consiste no acondicionamento do pó em um reservatório fluidizado com ar comprimido, que através de uma bomba de sucção, envia o pó para as pistolas de pulverização. Após, o eletrodo da pistola conduz as partículas de pó carregadas eletricamente, ocorrendo a deposição do pó sobre as peças aterradas dentro de uma cabine. O pó que não adere à peça cai sobre a cabine e é recolhido por um sistema de exaustão, no qual é peneirado para eliminação de contaminantes e é reutilizado (BAILEY, 1998; BARLETTA, 2011).

Figura 4 – Processo de aplicação da tinta eletrostática em pó



Fonte: Barletta; Bellisario (2011).

2.2.6 Desempenho da tinta em pó na aplicação

Segundo Cregg, comprar um revestimento em pó avaliando apenas o preço, não é uma alternativa que proporciona economia. O ideal é avaliar uma tinta pelo seu rendimento, ou seja, quantos m² podem ser pintados com 1 kg de tinta (CREGG, 2013).

O peso específico é uma propriedade importante para se avaliar quando se busca maiores rendimentos, pois influencia na massa da tinta e na fluidez do pó através da pistola de aplicação (BILLER, 2018). Pós com maior peso específico apresentam maior compactação das partículas e, conseqüentemente, maior irregularidade na taxa de fluxo de pó na pistola de aplicação. Flutuações no fluxo de pó, aglomeração e fusão do pó por impacto, devem ser evitados, pois pequenas alterações nas características de dispersão e fluxo alteram a uniformidade de camada do filme final (MAZUMDER et al., 1997; RODRIGUEZ et al., 2013).

A distribuição granulométrica é outra propriedade que influencia diretamente na eficiência de transferência, na fluidez do pó, na espessura de camada aplicada e na aparência do revestimento (MAZUMDER et al., 1997). Atualmente os fabricantes de tinta em pó fornecem tintas com granulometria média de 30 à 35 µm, onde é possível combinar rendimento de tinta com boas propriedades. Quanto maior o diâmetro médio das partículas, menor a uniformidade da película de pó aplicada, dificultando a regulação de vazão de pó e resultando em um revestimento com menor economia na aplicação (SHAH et al., 2006).

Partículas muito finas apesar de apresentarem maior uniformidade na camada aplicada tendem a se aglomerar, ocasionando uma baixa fluidez do pó, taxas de alimentação irregulares e aumento do acúmulo de pó na mangueira e pistola, prejudicando a aplicação (FU; ZHANG; ZHU, 2013; MAZUMDER et al., 1997; SATOH; HARADA; LIBKE, 1998).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Tinta em pó comercial

As características da tinta em pó comercial identificada como A são apresentadas na Tabela 2 e foram extraídas do boletim técnico do fabricante.

Tabela 2 - Características do revestimento comercial denominado Revestimento A

Parâmetros	Características
Fabricante	Valspar Corporation
Produto	HB Branco liso brilhante HBL10077
Base resina	70% Poliéster; 30 % Epóxi
Temperatura de cura (°C)	5 minutos a 180°C
Peso específico (g/cm ³) realizado pela norma ASTM D5965-02 (2013), método C	1,70 – 1,80
Camada de aplicação (µm)	35 à 45

Fonte: O autor.

3.1.2 Constituintes utilizados para obtenção das tintas em pó

Para obtenção das tintas em pó foram utilizadas as resinas poliéster e epóxi na forma de chips, os aditivos de benzoína e estabilizante em pó e as cargas inorgânicas de dióxido de titânio e sulfato de bário em pó. As características dos constituintes foram retiradas do boletim técnico dos fabricantes e estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Constituintes utilizados na obtenção dos revestimentos em pó

Constituinte	Especificações
Resina epóxi do bisfenol A	<ul style="list-style-type: none"> • Produto Araldite GT 7004 BRT, marca Huntsman; • Massa específica: 1,19 g.cm⁻³ • Equivalente epóxi: 700 a 750 q/Eq, método ASTM D-1652.
Resina Poliéster	<ul style="list-style-type: none"> • Produto Fine-Clad 11-559, marca Reichhold; • Massa específica: 1,38 g.cm⁻³; • Índice de acidez: 32 a 38 mg KOK.g⁻¹.
Dióxido de titânio rutilo	<ul style="list-style-type: none"> • Produto Dióxido de titânio, marca Quimisa S/A; • Massa específica: 4,0 g.cm⁻³.
Sulfato de bário	<ul style="list-style-type: none"> • Sulfato de bário SH, marca Plano Química; • Massa específica: 4,2 g.cm⁻³; • Solúveis em H₂O: 0,151 %.
Agente de fluxo	<ul style="list-style-type: none"> • Produto Resiflow PV-60, marca Estron Chemical; • Massa específica: 1,26 g.cm⁻³; • Princípio ativo: polímero acrílico.
Agente desgaseificante	<ul style="list-style-type: none"> • Produto Benzoína, marca Datiquim Produtos Químicos; • Massa específica: 1,31 g.cm⁻³;
Estabilizante	<ul style="list-style-type: none"> • Produto Irgafos 168, marca Basf S. A.; • Massa específica: 1,03 g.cm⁻³;

Fonte: O autor.

3.1.3 Substrato metálico para aplicação da tinta

Para aplicação das tintas foram utilizados corpos de prova confeccionados com chapas de aço carbono *Society of Automotive Engineers* (SAE) 1010 com 0,4 mm de espessura, originadas da Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S.A.

O corte dos corpos de prova foi realizado na puncionadeira Murata, disponibilizado pela empresa Telasul, com os dimensionais de 100 mm de largura x 200 mm de comprimento e 0,4 mm de espessura.

3.1.4 Tratamento superficial

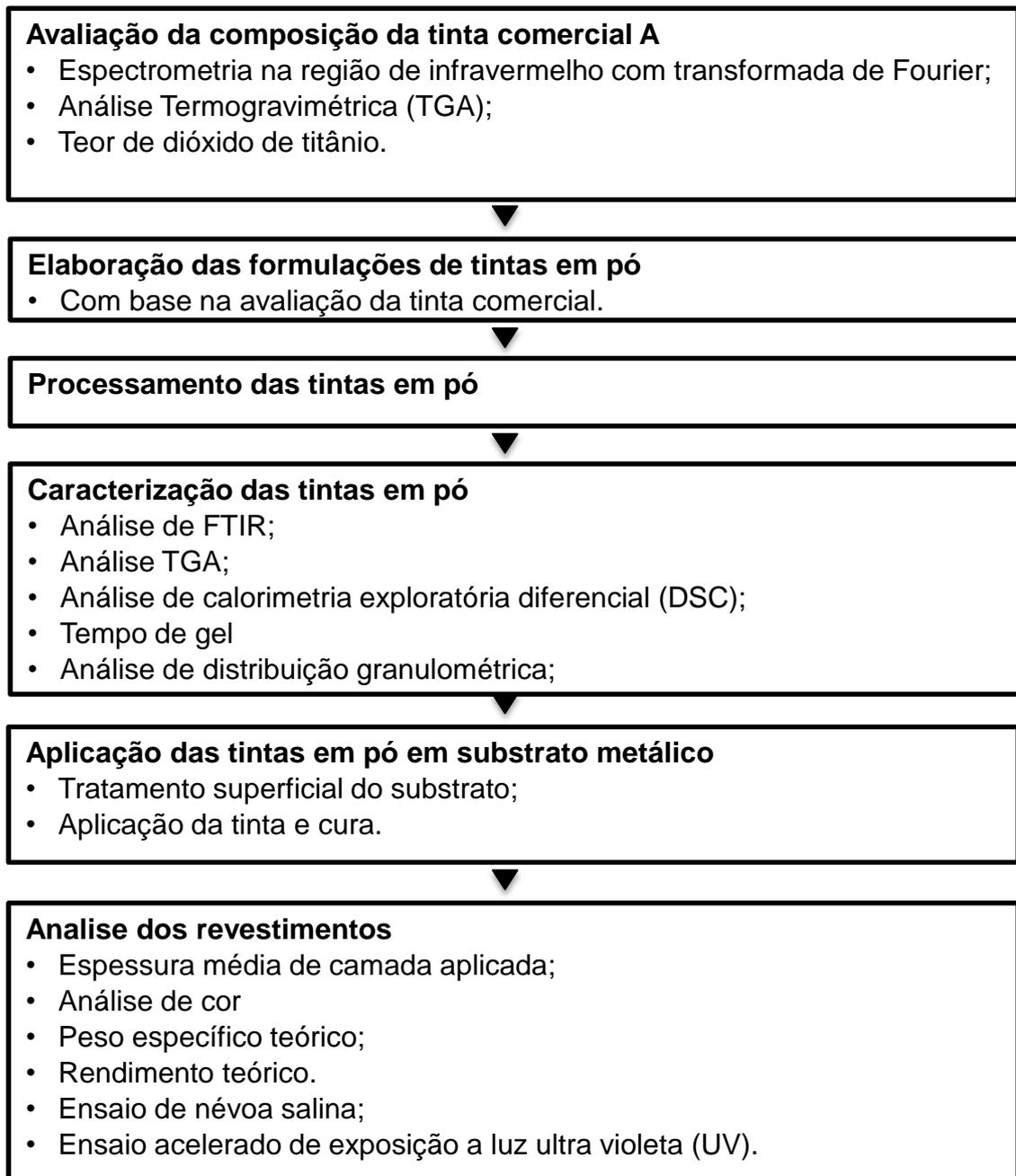
Para limpeza das chapas metálicas foi utilizado o desengraxante Gardoclean

V 338 MC e como promotor de aderência do revestimento, foi utilizado conversor de camada a base de silanos denominado como Oxsilan 9817, ambos produtos fornecidos pela empresa Chemetall do Brasil LTDA.

3.2 MÉTODOS

Os métodos realizados neste trabalho foram divididos nas etapas descritas na Figura 5.

Figura 5 - Fluxo da metodologia realizada



3.2.1 Avaliação da tinta comercial A

3.2.1.1 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier

As análises de espectrometria na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas no laboratório do IFRS utilizando espectrofotômetro marca Perkin Elmer, modelo Frontier, com sistema de Reflexão Total Atenuada (ATR) e com auxílio de cristal diamante na faixa de comprimento de onda entre 600 a 4000 cm^{-1} .

3.2.1.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no IFRS utilizando um equipamento Perkin Elmer TGA 4000, com taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, vazão de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio (N_2), com variação de temperatura pré-determinada, de 30 a 800 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de N_2 .

3.2.1.3 Teor de dióxido de titânio

Utilizou-se a metodologia da norma ABNT NBR 15482 – item 4.8, que se refere a determinação do teor de dióxido de titânio pelo método de redução do alumínio. A análise foi realizada no laboratório Falcão Bauer.

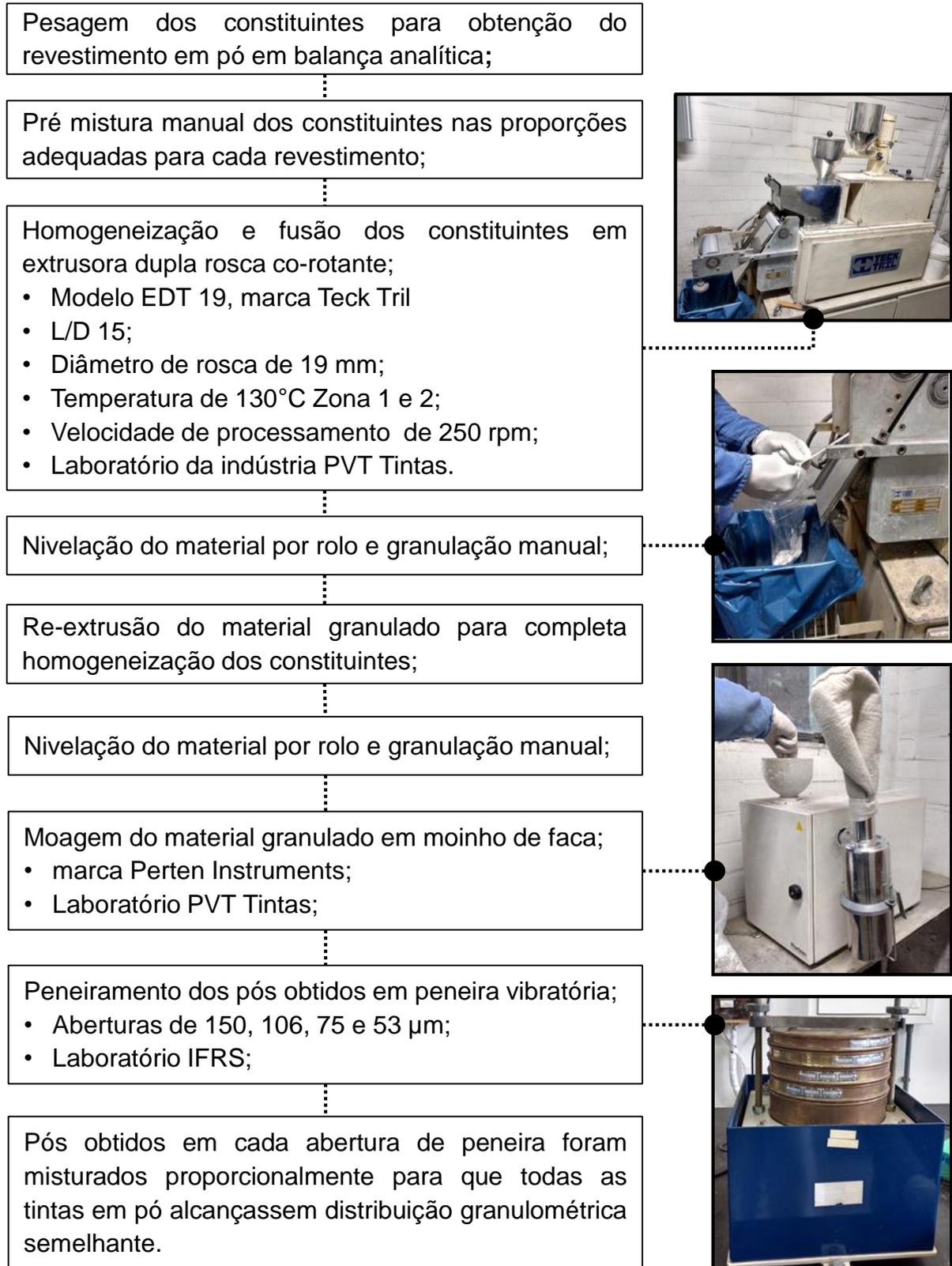
3.2.2 Elaboração das formulações de tintas em pó

A avaliação da tinta A foi utilizada como base para o desenvolvimento das formulações das tintas B, C e D. Buscou-se desenvolver uma formulação similar a tinta A, alterando o teor de resina e carga inorgânica entre as propostas buscando atingir menores custos para a fabricação das tintas em pó.

3.2.3 Processamento das tintas em pó

As etapas de processamento das tintas B, C e D são descritas na Figura 6.

Figura 6 - Etapas do processamento das tintas em pó



Fonte: o autor.

3.2.4 Caracterização das tintas em pó

3.2.4.1 Análise de calorimetria exploratória diferencial

Os ensaios foram realizados no laboratório do IFRS utilizando o equipamento Perkin Elmer, com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com fluxo de nitrogênio de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e com variação de temperatura entre 30 a 350°C .

3.2.4.2 Distribuição do tamanho de partícula

Utilizou-se a técnica de espalhamento de luz laser para a análise de distribuição granulométrica, realizada na empresa PVT tintas utilizando o equipamento Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000, versão 5.20.

3.2.5 Aplicação das tintas em substrato metálico

3.2.5.1 Tratamento superficial

As amostras de aço foram submetidas a um tratamento superficial efetuado na empresa Telasul pelo processo de spray em uma linha de escala industrial.

As amostras passaram pelos estágios de desengraxar, enxague com água potável, aplicação do conversor de camada a base de silanos e enxague com água deionizada e secagem em estufa industrial, atendendo as condições de operação do fornecedor Chemetall do Brasil Ltda.

3.2.5.2 Aplicação e cura do revestimento em pó

A aplicação do revestimento em pó foi realizada na empresa Telasul, de forma manual utilizando o sistema de pintura a pó eletrostática, com o auxílio de uma pistola do tipo corona, marca KMW em uma cabine de pintura de escala industrial. Para a cura do revestimento, as amostras foram colocadas em uma estufa industrial onde permaneceram pelo tempo de 10 minutos a uma temperatura de 190°C aproximadamente.

3.2.6 Análise dos revestimentos

3.2.6.1 Espessura média de camada aplicada

A medida da espessura de camada aplicada foi realizada na empresa Telasul pelo método magnético, conforme Norma *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D7378-07, com auxílio do instrumento da marca Automation Dr.

Nix, modelo biko-test 4500 para substratos metálicos.

Para realizar as medidas, as amostras foram posicionadas em um gabarito de forma a fixá-las. Após um gabarito com 06 fendas foi inserido sobre as amostras, conforme Figura 7. Foram realizadas 02 medições em cada fenda do gabarito e a média da espessura de camada foi calculada.

Figura 7 – Gabaritos e passo a passo para medição de camada



Fonte: O autor.

Analisou-se a média de camada de tinta de 11 corpos de prova para cada revestimento e com o objetivo de identificar se o teor de carga influencia na camada de aplicação, realizou-se a análise de variância (ANOVA) pelo método de um fator por vez com fator de confiança de 99%.

3.2.6.2 Análise de cor

Para análise de cor as tintas foram aplicadas sobre substrato metálico com média de camada de aplicação de 40 a 45 μm , seguindo recomendação do fabricante da tinta A. A análise de cor foi realizada no espectrofotômetro de marca Datacolor, modelo *Spectraflash SF600x*, no laboratório da empresa Multicolor.

A diferença de cor entre as amostras foi avaliada utilizando o método para cálculo de diferenças de cor por Delta E que usa os valores numéricos do modelo CIE e é determinado pela expressão:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (1)$$

Em que Delta L (ΔL) mede a diferença de luminosidade entre o padrão e a tinta que se deseja analisar, Δa mede a diferença entre o eixo de vermelho-verde e Δb a diferença entre o eixo amarelo-azul. O ΔE quantifica a magnitude da diferença de cor. Sob condições controladas, um valor de ΔE maior ou igual a 1 pode ser detectado pelo olho humano. Se dois objetos são colocados lado a lado num

ambiente controlado, a menor diferença de cor detectada por observadores humanos é um valor de ΔE de 1 (KUEHNI R.G.; ROBERT T. M., 1979).

3.2.6.3 Peso específico teórico

O peso específico dos revestimentos B, C e D foi calculado conforme norma ASTM D5965-02 (2013), utilizando o método C, onde a densidade é calculada partindo do peso específico dos constituintes para obtenção do revestimento em pó. Para o revestimento A, foi utilizado o peso específico fornecido pelo fabricante da tinta, que utiliza a mesma metodologia de análise.

3.2.6.4 Rendimento teórico

O rendimento teórico foi determinado utilizando a Equação 1.

$$R = \left(\frac{1000}{C \times \rho} \right) \quad (2)$$

Sendo: ρ o peso específico do pó (g.cm^{-3});

C a espessura de camada média de tinta que se deseja aplicar (μm);

3.2.6.5 Ensaio de névoa salina

Ensaio realizado no laboratório da Telasul seguindo metodologia das normas ASTM B 117-11 e ASTM D1654-08.

Para a realização do ensaio, as bordas do corpo de prova foram protegidas com cera de abelha e uma incisão em “X” foi realizada na superfície pintada. Os corpos de prova foram submetidos à exposição de névoa salina, por 504 horas em uma câmara fechada da marca Bass, modelo USC 01/2013.

Ao completar o ciclo de 504 horas em exposição à névoa salina, as amostras foram retiradas da câmara e lavadas utilizando uma corrente suave de água. Imediatamente realizou-se uma raspagem na região do corte com auxílio de uma espátula e a migração subcutânea foi avaliada realizando medições ao longo do corte com auxílio de um paquímetro, conforme norma ASTM D1654-08.

3.2.6.6 Ensaio acelerado de exposição a luz ultravioleta (UV)

Ensaio realizado conforme normas ASTM D5208-09 (2013) e ASTM G151-10 (2013) no laboratório do IFRS. O ensaio tem ciclo de luz e orvalhos alternados a

cada 4 horas com temperatura controlada em 45 °C no ciclo de luz e 55 °C no ciclo de orvalho. As amostras foram mantidas na câmara pelo período de 48 horas e o amarelamento dos revestimentos foi avaliado utilizando a metodologia de análise de cor por espectrofotômetro. Utilizou-se como padrão de cor, o revestimento anterior a exposição e se mediu o ΔE após exposição de 24 e 48 horas.

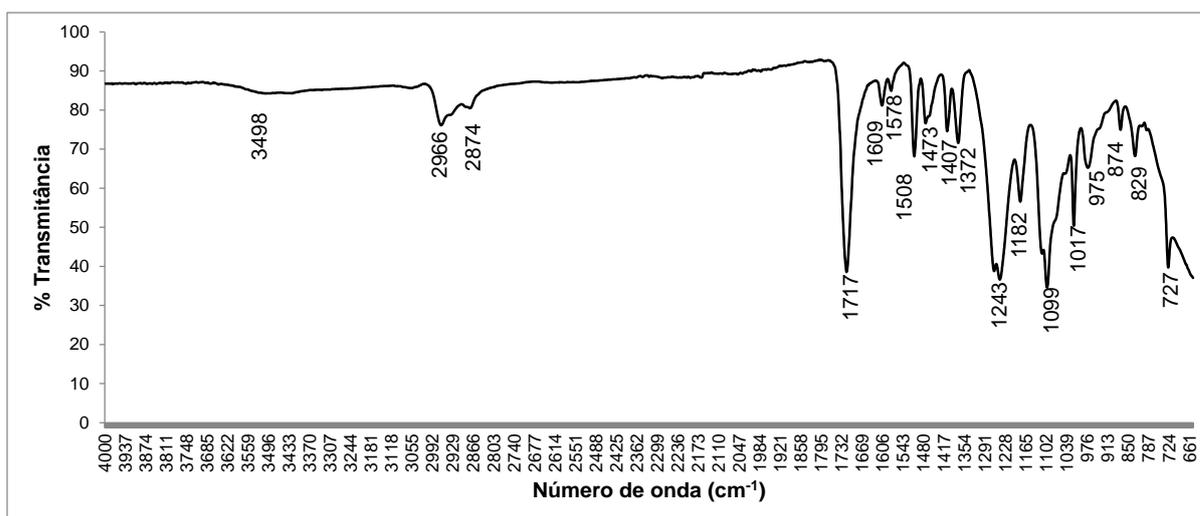
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DA TINTA COMERCIAL A

4.1.1 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier

O espectro de FTIR da tinta A está representado na Figura 8. A presença da resina epóxi na composição da tinta é confirmada pelas bandas entre 1609 a 1508 e em 829 cm^{-1} , características do anel aromático. A resina poliéster é identificada na composição pela banda em 1717 cm^{-1} que caracteriza a ligação C=O presente nas tintas do tipo poliéster. As bandas supracitadas permitem concluir que a tinta comercial A é do tipo híbrida epóxi-poliéster (ALLAUDDIN et al., 2013; CARVALHO, 2012; PARVINZADEH; EBRAHIMI, 2011).

Figura 8 – Espectro FTIR do revestimento comercial (A)



Fonte: O autor.

A atribuição das principais bandas observadas está descrita na Tabela 4.

Tabela 4 - Atribuição das bandas identificadas no espectro

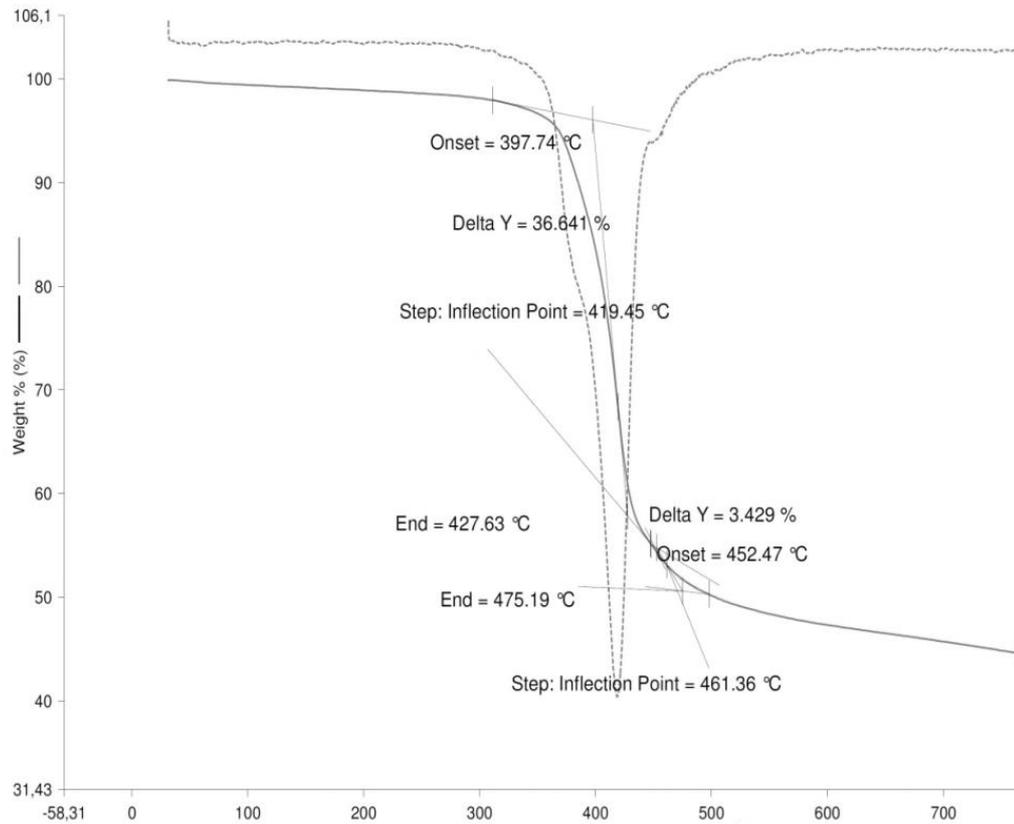
Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3498	Estiramento N-H característico da resina poliéster;
1717	Estiramento do grupo carbonila do éster C=O;
1609 a 1508	Vibrações de C=C de núcleo aromático característico da resina epóxi;
983	Banda SO_4^- característica do sulfato de bário;
829	Presença de C-O característico do anel epoxídico;

Fonte: O autor.

4.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica da tinta A está representada na Figura 9.

Figura 9 - Termograma do revestimento comercial (A)



Fonte: O autor.

O resumo dos eventos identificados no termograma está representado na Tabela 5.

Tabela 5 - Eventos de degradação identificados na análise de TGA da tinta A

Evento	%
Perda de massa até 397 °C	3,0
Perda de massa de 397 a 475 °C	40,1
Perda de massa de 475 a 800 °C	14,3
Massa residual (%)	42,6

Fonte: O autor.

A perda de massa até 397°C pode ser decorrente da evaporação da umidade presente na amostra e da volatilização do aditivo de benzoína. Segundo

Jahromi et al. (2003), a benzoína utilizada na composição, com o objetivo de prevenir a formação de filmes porosos, evapora dos revestimentos em quantidades significativas durante o processo de cura. Em seu trabalho, constatou a liberação de 0,2 % de benzoína à 200 °C, correspondendo aproximadamente ao seu carregamento inicial.

Os eventos de perda de massa entre 397 a 475 °C são característicos da degradação da fração polimérica. Segundo Gheno *et al.*(2015), a degradação da fração polimérica é identificada por um pico principal e um ombro e neste caso, representando 40,1 % de perda de massa. A degradação da fração polimérica da tinta inicia com a quebra das ligações da matriz polimérica em pequenos fragmentos. Estes fragmentos volatizam quase completamente, restando apenas, uma pequena quantidade de resíduo carbonizado. Camino encontrou cerca de 4 % de material carbonizado ao analisar uma resina epóxi e atribuiu o resíduo a recombinação e formação de redes pela resina epóxi (CAMINO et al., 2005; PARRA et al., 2002; PIAZZA, 2016).

A perda de massa de 475 a 800°C pode ser decorrente de recombinações químicas geradas pela ação da temperatura e devido a degradação de outros aditivos. A massa residual de 42,6 % a 800 °C diz respeito as cargas inorgânicas adicionadas na tinta e os resíduos carbonizados das resinas presentes.

Levando em conta a possível formação de partículas carbonizadas oriundas das redes epóxi, considerou-se que cerca de 4 % da massa resultante se deve ao material carbonizado. A composição residual de 42,60 % observada no termograma deve ser subtraída dos 4 % estimado de material carbonizado resultando um teor de carga inorgânica correspondente a 38,6 %. (CAMINO et al., 2005; PARRA et al., 2002). Como resultado, estima-se que a tinta analisada apresenta em sua composição cerca de 38,6 % de carga inorgânica e 61,4 % de resina e aditivos.

4.1.3 Teor de dióxido de titânio

Utilizando a metodologia da norma NBR 15482 – item 4.8, determinou-se o teor de dióxido de titânio (TiO₂) da tinta A, com resultado de 34,32 % do composto. Associando a análise de TGA com a análise do teor de dióxido de titânio, foi possível estimar que a tinta A apresenta em sua composição 61,4% de resinas e aditivos, 34,32 % de dióxido de titânio e 4,28% de sulfato de bário.

4.2 DESENVOLVIMENTO FORMULAÇÃO

Com base na avaliação do espectro FTIR e da análise termogravimétrica da tinta A, foram desenvolvidas as propostas de formulações de tinta em pó (Tabela 6).

Tabela 6 - Composição das tintas B, C e D

Composto	Tipo composto	B (%)	C (%)	D (%)
Poliéster	Resina	42,00	40,60	39,20
Epóxi	Resina	18,00	17,40	16,80
Agente de fluxo	Aditivo	1,00	1,00	1,00
Benzoína	Aditivo	0,30	0,30	0,30
Estabilizante	Aditivo	0,50	0,50	0,50
Dióxido de titânio	Carga inorgânica	34,32	34,32	34,32
Sulfato de bário	Carga inorgânica	3,88	5,88	7,88
Somatório total	Resinas e aditivos	61,80	59,8	57,8
Somatório total	Carga inorgânica	38,2	40,2	42,2
Somatório total	Geral	100	100	100

Fonte: O autor.

A tinta B foi desenvolvida partindo de uma composição similar a composição estimada da tinta A, apresentando em sua base, 61,8% de resinas e aditivos, 34,32% de dióxido de titânio e 3,88% de sulfato de bário.

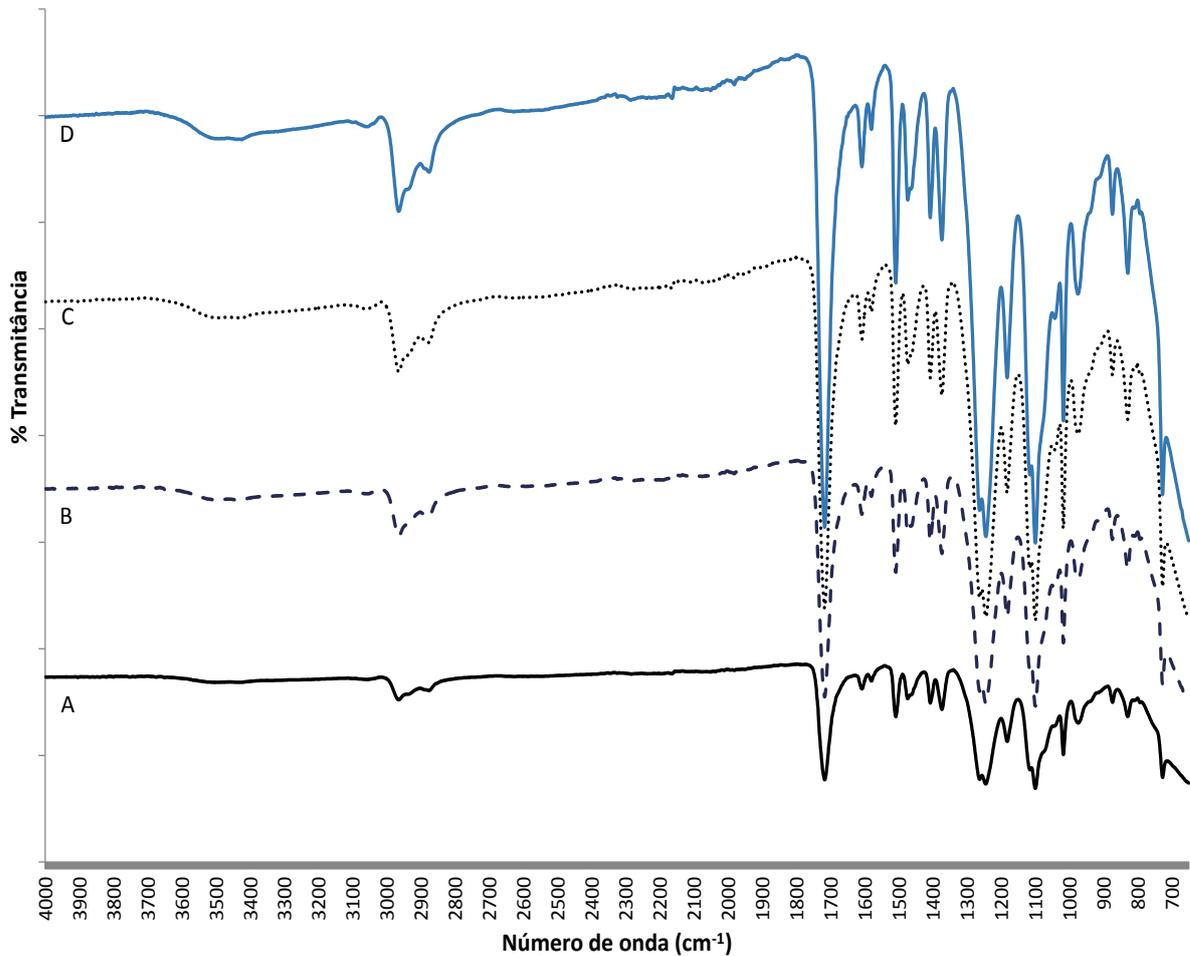
Nas tintas C e D, reduziu-se gradativamente a massa polimérica e conseqüentemente, aumentou-se a carga de sulfato de bário com o objetivo de reduzir custos para a fabricação do revestimento.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS EM PÓ

4.3.1 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de FTIR das tintas A, B, C e D apresentados na Figura 10 indicam que as tintas apresentam bandas de absorção de FTIR semelhantes, confirmando que a tinta comercial A tem em sua composição, compostos equivalente às tintas desenvolvidas.

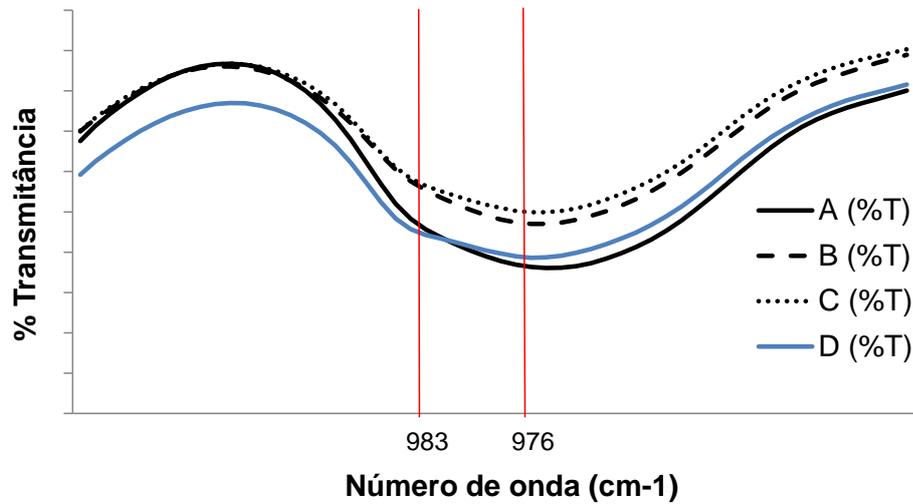
Figura 10 - Espectros de FTIR das tintas A, B, C e D



Fonte: O autor.

A banda identificada em 983 cm^{-1} foi denominada por Gheno et al. (2015) característica do SO_4^{2-} que está presente no composto de sulfato de bário e a banda em 976 cm^{-1} , foi atribuída por ele à presença da resina epóxi. Utilizado método de Smith B. C. (2003) de comparação entre % transmitâncias para análise quantitativa de compostos, comparou-se a quantidade de sulfato de bário nas tintas *versus* a quantidade de resina, conforme Figura 11 e Tabela 7.

Figura 11 - Aproximação das bandas em 976 e 983 cm^{-1} nas tintas A, B, C e D



Fonte: O autor.

Tabela 7- Análise da transmitância nas bandas em 976 e 983 cm^{-1}

Análise	A	B	C	D
% Transmitância na banda em 983 cm^{-1}	67,65	69,51	69,65	67,14
% Transmitância na banda em 976 cm^{-1}	65,38	67,48	68,05	65,79
% Razão entre bandas 976 cm^{-1} / 983 cm^{-1}	3,36	2,92	2,30	2,01
% Sulfato de bário na composição	-	3,88	5,88	7,88

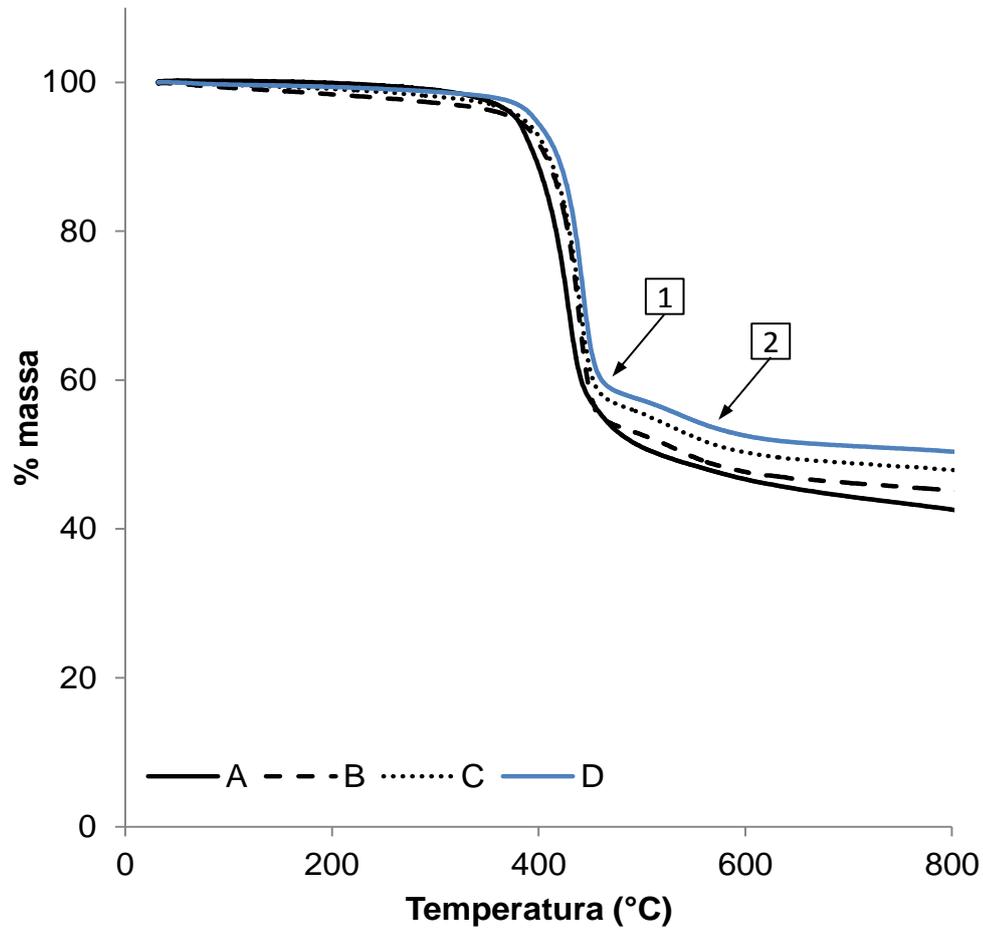
Fonte: O autor.

Identificou-se que quanto menor a diferença entre as bandas em 976 e 983 cm^{-1} , maior o teor de BaSO_4 na composição. Através dessa análise, conclui-se que possivelmente a tinta A apresenta em sua composição menor teor de sulfato de bário em relação às tintas B, C e D, confrontando com a interpretação realizada na termografia da tinta A.

4.3.2 Análise Termogravimétrica

A sobreposição dos termogramas das tintas A, B, C e D esta representada na Figura 12 e os principais eventos analisados no termograma estão descritos na Tabela 8.

Figura 12 – Sobreposição dos termogramas das tintas A, B, C e D



Fonte: O autor

Tabela 8 - Principais eventos identificados na análise de TGA

Evento	A	B	C	D
Início evento 1 (°C)	397,7	416,8	414,0	419,8
Fim evento 1 (°C)	450,2	449,6	450,2	453,5
Perda de massa evento 1 (%)	36,6	40,1	39,7	39,3
Início evento 2 (°C)	452,5	519,0	500,6	506,9
Fim evento 2 (°C)	475,2	550,5	526,7	582,6
Perda de massa evento 2 (%)	3,5	2,8	3,6	4,3
Soma total de perda de massa evento 1 e 2	40,1	42,8	43,3	43,6
Massa resultante a 800°C (%)	42,60	45,36	48,6	49,31

Fonte: O autor.

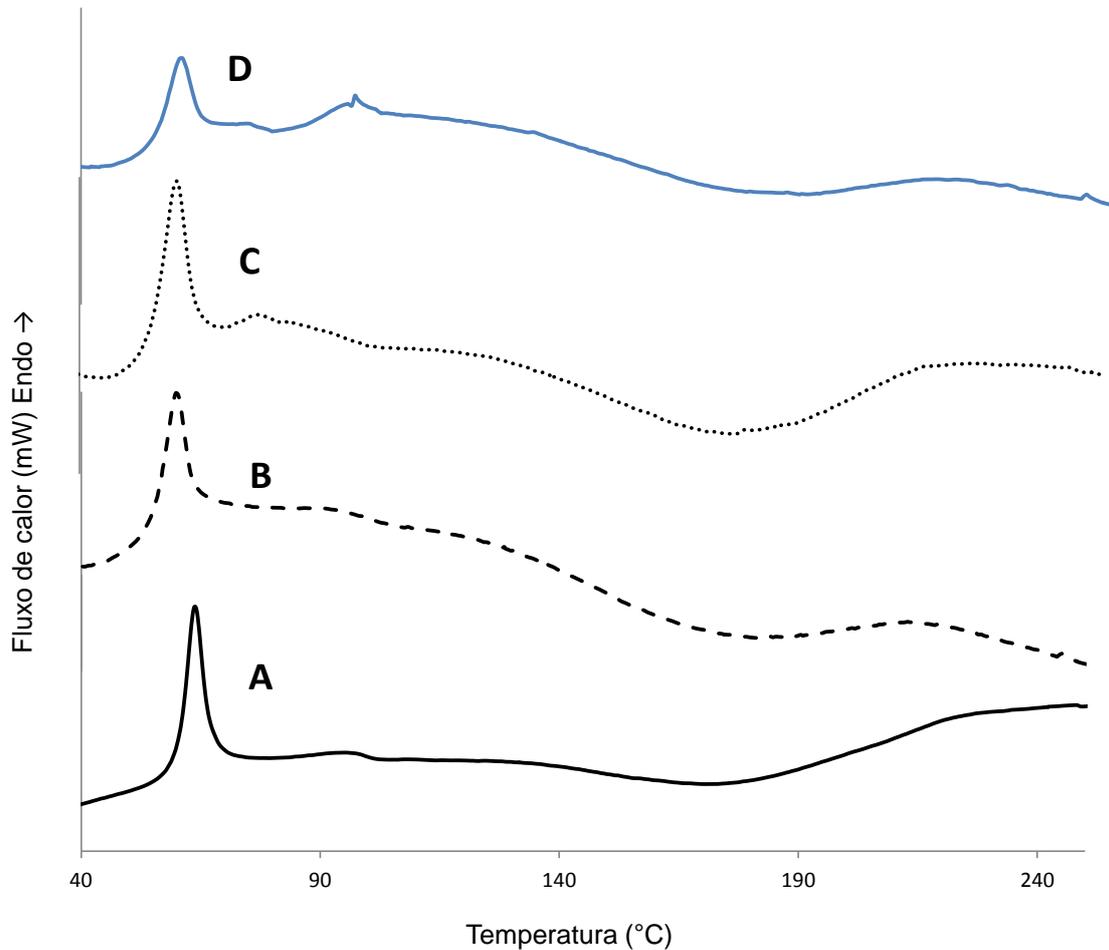
Segundo Gheno *et al.* (2015), o primeiro e o segundo evento do termograma são característicos da degradação da fração polimérica. Ao observar o resultado da soma total de perda de massa do 1º e 2º evento percebe-se que as tintas com menor teor de resina apresentaram maior perda de massa, confrontando com a afirmação de Gheno *et al.* Esta ocorrência pode ser explicada por uma possível reação secundária entre os compostos da degradação polimérica e os compostos da decrepitação da carga de sulfato de bário. Segundo Turcaniova, o sulfato de bário pode conter água quimicamente ligada ou como contaminante em sua composição. A presença de moléculas de água combinada na estrutura e a exposição à faixa de temperatura de 350 a 570 °C produz pressão de vapor de água similar à pressão necessária para romper grãos minerais, justificando a possível ocorrência de reações secundárias, formando novos compostos (TURČÁNIOVÁ *et al.*, 2002).

A massa resultante a 800 °C no termograma é maior à medida que se aumentou a quantidade de carga inorgânica na composição das tintas B, C e D. Diante desta análise, espera-se que a tinta A apresente em sua composição, menor teor de carga inorgânica em relação a tinta B, C e D corroborando com a conclusão obtida ao analisar as bandas de FTIR em 976 e 983 cm^{-1} .

4.3.3 Análise de calorimetria exploratória diferencial

Os termogramas de fluxo de calor *versus* temperatura obtido na análise DSC estão representados na Figura 13 e os principais eventos visualizados estão descritos na Tabela 9.

Figura 13 - Gráficos DSC de fluxo de calor (mW) versus temperatura (°C) das tintas A, B, C e D



Fonte: O autor.

Tabela 9 – Temperaturas de transição dos revestimentos A, B, C e D

Parâmetros	A	B	C	D
Pico endotérmico (°C)	67	60	60	60
Calor da reação ΔH (J.g ⁻¹)	5,4	3,3	3,7	2,4
Temperatura do início da cura (°C)	144,8	128,3	142,1	139,2
Temperatura de pico de cura (ponto gel) (°C)	177,9	174,6	174,2	173,4
Temperatura do fim da cura (°C)	206,0	197,0	207,7	208,3

Fonte: O autor.

Segundo Barletta e Belissario, o pico endotérmico na faixa de 60 a 68 °C pode ser atribuído a liberação dos inibidores de reticulação que bloqueiam a reação

de cura em baixa temperatura permitindo o armazenamento seguro dos pós termorrígidos. Além da liberação de inibidores, o pico caracteriza a fusão dos pós. (BARLETTA; BELLISARIO, 2011; GHERLONE; ROSSINI; STULA, 1998; MAFI et al., 2008).

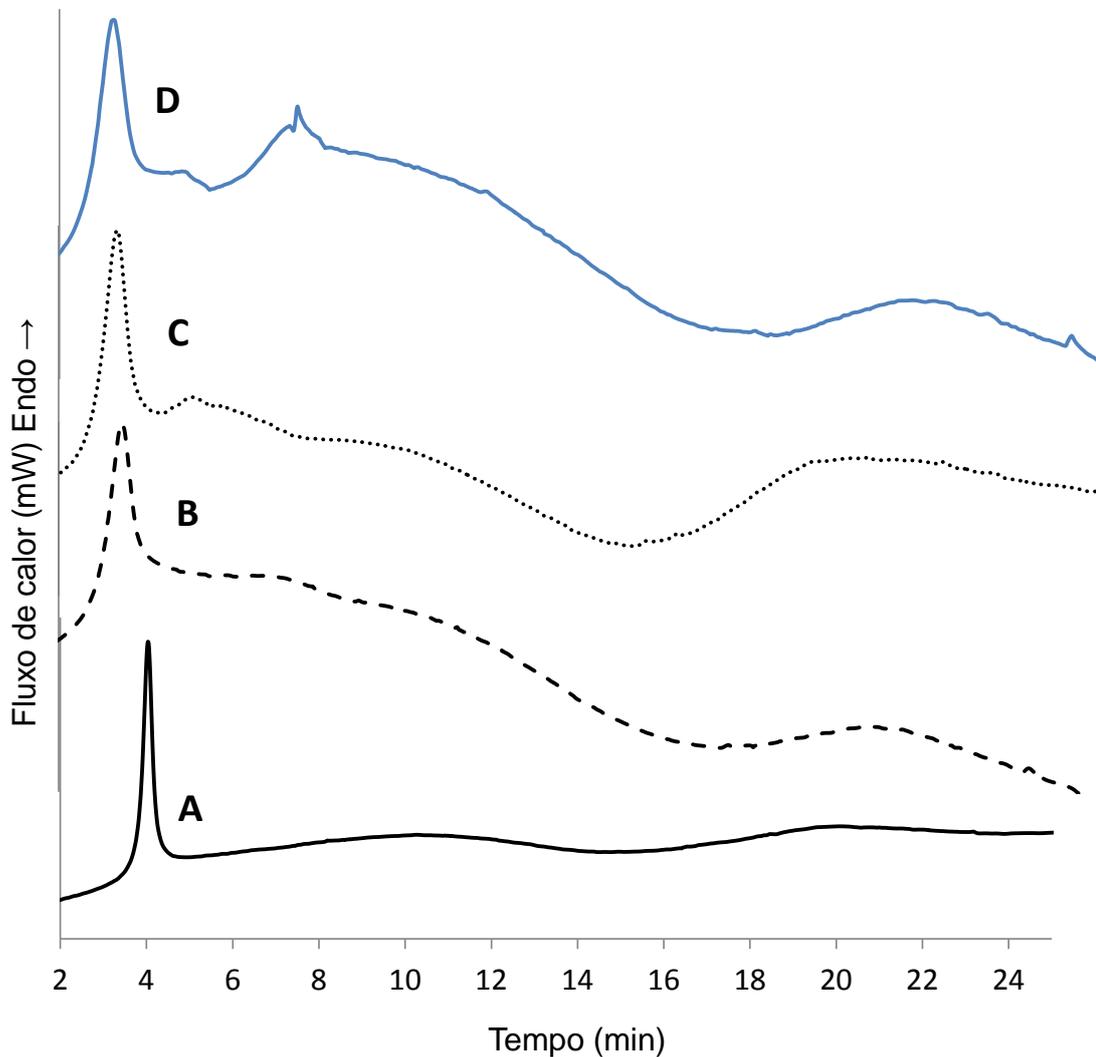
Comparando os picos obtidos, identifica-se que a tinta A apresenta maior estabilidade a baixas temperaturas, possivelmente devido a maior quantidade de estabilizante na composição.

Comparando o calor de reação entre as tintas, identifica-se que a tinta A é a mais reativa e com exceção da tinta C, percebe-se que à medida que se aumentou o teor de carga inorgânica de BaSO₄ na composição, a reatividade da tinta reduziu. Bertuoli (2014) cita que ao adicionar carga inorgânica na tinta, há uma diminuição do calor da reação devido a menor densidade de ligações cruzadas. Com isso presume-se mais uma vez que a tinta A apresenta menor teor de sulfato de bário na composição em relação as tintas B, C e D.

A reação de cura é caracterizada por um pico exotérmico no termograma DSC. Ao iniciar a cura, a viscosidade do revestimento reduz drasticamente. Ao atingir o pico de cura, dizemos que o revestimento atingiu o ponto gel, ou seja, a resina termorrígida tornou-se infusível, insolúvel e não mais processável. Posterior ao ponto gel, a viscosidade do revestimento vai aumentando até tornar-se uma película sólida. Percebe-se que a tinta A apresenta maior temperatura de gel em relação as tintas B, C e D e a temperatura de gel reduziu moderadamente a medida que se aumentou a carga inorgânica de sulfato de bário nas composições (BELDER; RUTTEN; PERERA, 2001; CAMARGO, 2002; GHERLONE et al., 1998).

Os gráficos de fluxo de calor *versus* tempo obtido na análise DSC estão representados na Figura 14 e o tempo de cura está descrito na Tabela 10.

Figura 14 - Gráficos DSC de fluxo de calor (mW) versus tempo (min) das tintas A, B, C e D



Fonte: o autor.

Tabela 10 - Tempo de cura dos revestimentos A, B, C e D

Parâmetros	A	B	C	D
Tempo total de cura (min)	5,8	5,7	6,3	6,8

Fonte: O autor.

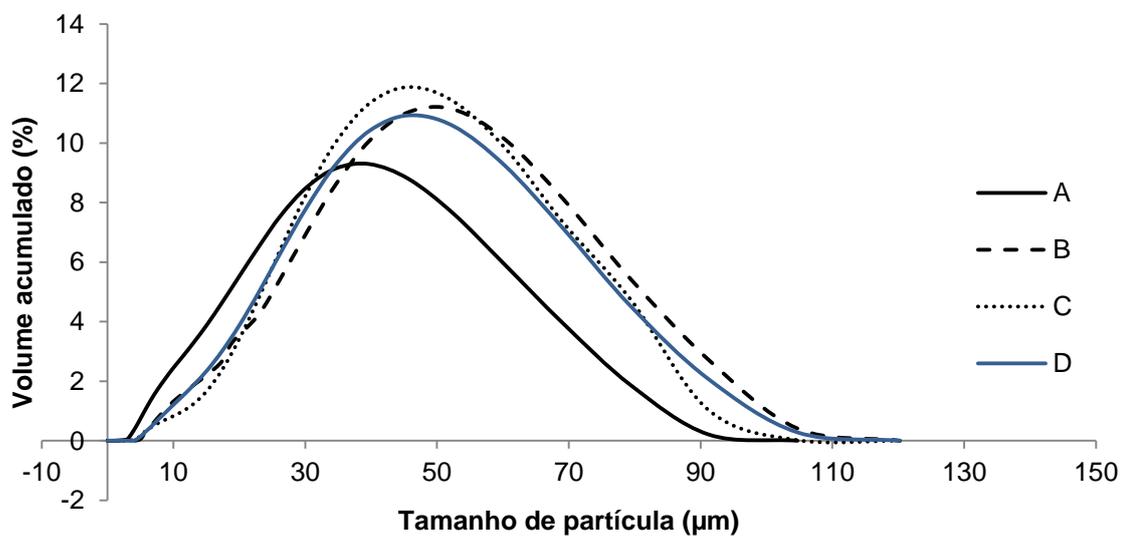
O tempo de cura refere-se ao tempo na qual ocorre uma mudança na mobilidade das partículas, indicando a transição de um líquido viscoso para uma rede reticulada e infusível. Tintas com menor tempo de gel representam maior agilidade no processo de aplicação e maior economia de energia, pois necessitam de menor tempo para promover a cura do revestimento (BODDAPATI et al., 2011). Percebe-se uma influência do teor de carga inorgânica no tempo de cura dos

revestimentos. As tintas com menor teor de carga inorgânica na composição foram as que apresentaram menores tempos de gel. Piazza (2016) atribuiu este fato a dispersão de partículas inorgânicas na matriz polimérica que dificulta a transferência de calor e massa, aumentando o tempo da reação de cura.

4.3.4 Distribuição do tamanho de partícula

O gráfico da Figura 15 indica o resultado da distribuição do tamanho de partícula para cada amostra de tinta em pó.

Figura 15 – Distribuição do tamanho de partícula das tintas em pó



Fonte: O autor.

Na Tabela 11 é possível visualizar o $D(v,0,1)$, que indica o tamanho de partícula abaixo do qual se situam 10 % da amostra, o $D(v,0,5)$ que indica o valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 50 % da amostra, geralmente considerado como tamanho médio das partículas, e o $D(v, 0,9)$ que indica o valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 90 % da amostra.

Tabela 11 - Tamanho de partícula $D(v,0,1)$, $D(v,0,5)$ e $D(v,0,9)$ das tintas em pó (μm)

Dados	A (μm)	B (μm)	C (μm)	D (μm)
$D(v,0,1)$	11,25	17,70	20,47	17,77
$D(v,0,5)$	32,96	45,09	43,71	42,69
$D(v,0,9)$	62,73	77,22	72,91	74,71

Fonte: O autor.

A tinta A, apresenta o menor tamanho de partícula quando comparada as tintas B, C e D. Isso se deve ao processo de moagem mais eficiente. As tintas B, C e D, foram moídas em moinho de laboratório apresentando maior tamanho de partícula, o que pode impactar no processo de aplicação da tinta e na qualidade do revestimento final, visto que quanto maior o tamanho médio das partículas das tintas em pó, menor uniformidade da película de pó aplicada, dificultando a regulagem de vazão de pó e resultando em um revestimento com menor economia na aplicação (BERTUOLI, 2014; SHAH et al., 2006).

4.4 AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

4.4.1 Espessura média de camada aplicada

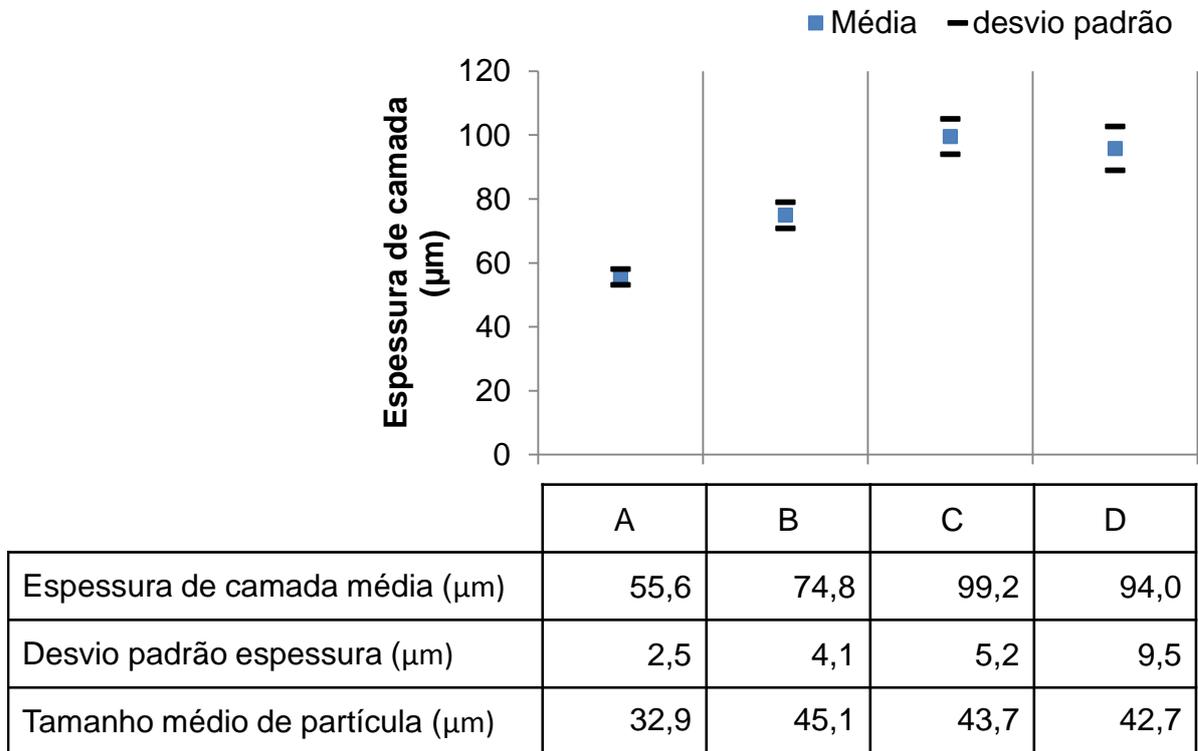
A espessura de camada obtida e desvio padrão para cada revestimento e cada corpo de prova esta representada na Tabela 12. Na Figura 16 analisou-se a espessura de camada de tinta média para cada revestimento.

Tabela 12 - Espessura média (x) e desvio padrão (σ) de camada de tinta para cada corpo de prova

Corpo de prova	Tinta A		Tinta B		Tinta C		Tinta D	
	x (μm)	σ (μm)	x (μm)	σ (μm)	x (μm)	σ (μm)	x (μm)	σ (μm)
1	57,0	6,4	74,2	13,2	93,5	15,4	102,0	7,4
2	56,5	6,5	74,5	13,8	89,6	17,8	94,4	13,6
3	50,3	11,3	75,5	15,1	115,0	21,6	106,0	22,3
4	51,3	10,0	73,9	15,6	108,0	19,5	102,0	21,0
5	52,1	9,5	67,2	6,8	106,0	18,0	111,0	29,7
6	54,9	13,0	66,6	9,0	97,3	17,6	87,0	13,1
7	55,7	12,3	84,4	11,5	96,9	16,6	88,2	16,0
8	56,7	12,2	83,4	15,7	98,5	17,0	92,8	18,6
9	57,4	11,9	78,9	14,4	97,2	18,9	95,8	17,5
10	59,6	13,3	72,7	5,0	95,4	13,5	94,4	16,0
11	59,5	12,9	72,4	6,4	96,9	11,7	80,1	13,9
Média	55,6	10,8	74,9	11,5	99,5	17,1	95,8	17,2

Fonte: O autor.

Figura 16 - Espessura média de camada de tinta dos revestimentos A, B, C e D



Fonte: O autor

Percebeu-se uma dificuldade em cobrir o substrato metálico no momento da aplicação das tintas B, C e D, que ocasionou uma espessura de camada de tinta superior nestes revestimentos quando comparados ao revestimento A. A dificuldade na aplicação pode estar relacionada ao tamanho médio de partícula do pó que é maior nas tintas B, C e D em relação a tinta A. Conforme Shah et al (2006), quanto maior o diâmetro médio das partículas, menor a uniformidade da película de pó aplicada, dificultando a regulagem de vazão de pó e resultando em um revestimento com menor economia na aplicação.

Na Figura 16 identifica-se que a medida que aumenta-se o teor de carga de sulfato de bário, aumenta-se o desvio padrão da espessura de camada de tinta. O tamanho médio de partícula está similar para as tintas B, C e D, eliminando esta variável que poderia intervir nos resultados, presumindo-se então, que a carga inorgânica pode ter interferido na aplicação uniforme da tinta em pó. A aplicação dos revestimentos foi realizada de forma manual e o movimento do pintor também pode ter motivado os resultados obtidos.

A análise de variância da espessura de camada média de tinta foi realizada para as amostras dos revestimentos B, C e D e concluiu-se com 99% de confiança,

que as médias obtidas são diferentes para cada revestimento.

4.4.2 Análise de cor

O resultado do padrão de cor, média (x) e desvio padrão (σ) de camada de tinta das amostras A, B, C e D estão representados na Tabela 13.

Tabela 13 - Padrão de cor, média (x) e desvio padrão (σ) das tintas A, B, C e D

Medida	Tonalidade	A	B	C	D
L (adimensional)	Luminosidade	91,24	95,41	94,96	94,97
a (adimensional)	Vermelho (+) e verde (-)	-1,84	-1,4	-1,46	-1,49
b (adimensional)	Amarelo (+) e azul (-)	0,81	1,17	1,00	0,76
x (μm)	-	43,30	42,60	46,80	43,70
σ (μm)	-	2,30	3,90	6,30	2,50

Fonte: o autor.

A tinta A segue um padrão de branco mais frio quando comparada as tintas B, C e D por apresentar em sua cromaticidade, mais verde (menor a), menos amarelo (menor b) e menor luminosidade (menor L). Para identificar se esta diferença é perceptível aos olhos, o ΔE foi medido e conforme resultados apresentados na Tabela 14, as tintas B, C e D apresentam tonalidades diferentes da A com ΔE maior que 1, indicando que a diferença de cor é perceptível aos olhos. Esta diferença pode estar relacionada ao ajuste de cor da tinta A por matização, adicionando uma pequena quantidade do pigmento azul de ftalocianina, que reduz o tom amarelado do branco (WICKS et al., 2007).

Tabela 14 - Diferença de cor em relação ao padrão da tinta A

Diferença de cor	B	C	D
ΔL	4,17	3,72	3,73
Δa	0,44	0,38	0,35
Δb	0,36	0,19	-0,05
ΔE	4,21	3,74	3,75

Fonte: O autor.

Na Tabela 15, o poder de cobertura das tintas B, C e D foram comparados analisando a diferença de cor entre as amostras com a baixa espessura de camada de tinta (Tabela 13). Para a análise, a tinta B foi utilizada como padrão e analisou-se a diferença de cor entre as tintas C e D.

Tabela 15 - Diferença de cor das tintas C e D em relação a tinta B

Diferença de cor	C	D
ΔL	-0,45	-0,44
Δa	-0,06	-0,09
Δb	-0,17	-0,41
ΔE	0,48	0,61

Fonte: O autor.

Assumindo que a diferença entre as tintas B, C e D é o teor de carga e resina na composição, percebeu-se que quanto maior o teor sulfato de bário na composição menor o valor de Δb e Δa , reduzindo o tom amarelado do revestimento. A espessura de camada de tinta na qual a análise foi realizada, não promoveu a completa cobertura da tinta sobre o substrato, onde se percebeu pontos em que a tinta estava levemente mais azulada, devido a baixa cobertura da tinta e aparência do aço. Diante disso, pressupõe-se que à medida que se adiciona sulfato de bário na composição, se reduz levemente o poder de cobertura da tinta. Castro (2009) cita em seu trabalho que cargas inorgânicas tornam a tinta mais porosa, podendo justificar os resultados observados.

4.4.3 Peso específico

Para a tinta A, foi considerado o peso específico médio mencionado no boletim técnico do fabricante, de $1,75 \text{ g.cm}^{-3}$. Para as tintas B, C e D, o peso específico teórico foi calculado e os resultados estão representados na Tabela 16, onde se identifica que a tinta A apresenta menor peso específico em relação às tintas B, C e D, corroborando com a hipótese de que esta apresenta em sua composição, menor teor de carga inorgânica de sulfato de bário, pois essa carga eleva o peso específico da tinta.

O peso específico é uma propriedade importante para se avaliar quando se busca maiores rendimentos, pois influencia na massa da tinta e na fluidez do pó

através da pistola de aplicação (BILLER, 2018). Pós com maior peso específico apresentam maior compactação das partículas e conseqüentemente maior irregularidade na taxa de fluxo de pó na pistola de aplicação. Ademais, a carga inorgânica torna a tinta mais porosa, podendo interferir na cobertura do revestimento sobre o substrato (CASTRO, 2009; MAZUMDER et al., 1997; RODRIGUEZ et al., 2013).

Tabela 16 - Peso específico das tintas B, C e D

Composto	Peso específico (g.cm ⁻³)	Teor composto na formulação			Teor composto / Peso específico		
		B (%)	C (%)	D (%)	B	C	D
Resina Poliéster	1,38	42,00	40,60	39,20	30,43	29,42	28,41
Resina Epóxi	1,19	18,00	17,40	16,80	15,13	14,62	14,12
Dióxido de titânio	4,00	34,32	34,32	34,32	8,58	8,58	8,58
Sulfato de bário	4,40	3,88	5,88	7,88	0,88	1,34	1,79
Agente de fluxo	1,26	1,00	1,00	1,00	0,79	0,79	0,79
Benzoína	1,31	0,30	0,30	0,30	0,23	0,24	0,24
Estabilizante	1,03	0,50	0,50	0,50	0,49	0,49	0,49
Soma Total		100	100	100	56,53	55,48	54,41
Peso específico teórico (g.cm ⁻³)					1,77	1,80	1,84

Fonte: O autor.

4.4.4 Rendimento teórico

Os dados para obtenção do rendimento teórico da tinta e o resultado deste está representado na Tabela 17.

Tabela 17 - Dados para obtenção e rendimento teórico

Parâmetro	A	B	C	D
Peso específico (g.cm ⁻³)	1,75	1,77	1,80	1,84
Camada média de aplicação (µm)	40,00	40,00	40,00	40,00
Rendimento (m ² /kg)	14,29	14,12	13,89	13,59

Fonte: O autor.

Para o cálculo do rendimento teórico, foi considerada a mesma camada de aplicação para todas as tintas em análise, onde a única variável é o peso específico. A tinta A apresentou o melhor rendimento quando comparada a tinta B, C e D. Esse resultado era esperado, pois a tinta A possivelmente apresenta menor teor da carga de sulfato de bário em relação às tintas B, C e D.

Sabe-se que a camada média de aplicação depende da granulometria do pó. Pós com maior diâmetro médio das partículas apresentam menor uniformidade da película de pó aplicada, dificultando a regulagem de vazão de pó e resultando em um revestimento com menor economia na aplicação (SHAH et al., 2006). Diante desta confirmação, os revestimentos B, C e D necessitariam espessuras de camada de tinta superiores ao revestimento A para cobrir o substrato metálico devido ao maior tamanho médio de partícula. Para que os rendimentos calculados sejam realmente atingidos nas tintas B, C e D é necessário ajustar a distribuição granulométrica reduzindo o diâmetro médio das partículas para 30 a 33 micrometros como na tinta A.

4.4.5 Ensaio de névoa salina

A resistência a corrosão é influenciada pela espessura média de camada de tinta, na Tabela 18, as medidas para cada corpo de prova em análise foram especificadas.

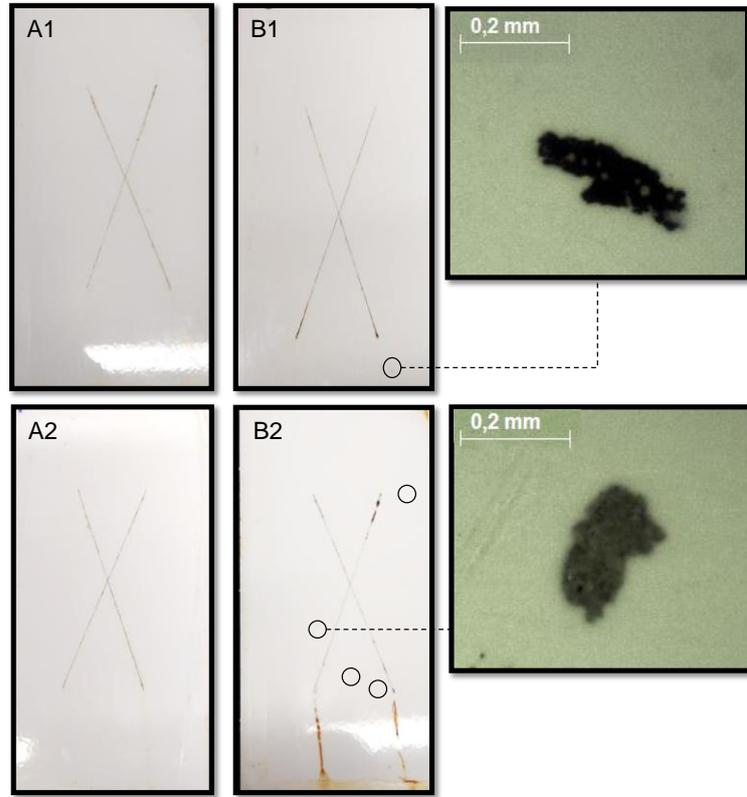
Tabela 18 - Espessura média e desvio padrão de camada de tinta nos corpos de prova analisados pelo ensaio de névoa salina

Corpo de prova	Tinta A		Tinta B		Tinta C		Tinta D	
	x (μm)	σ (μm)	x (μm)	σ (μm)	x (μm)	σ (μm)	x (μm)	σ (μm)
1	56,7	12,2	66,6	9,0	89,3	17,8	88,2	16,0
2	74,6	8,8	84,4	11,5	106	18,0	57,7	4,1

Fonte: O autor.

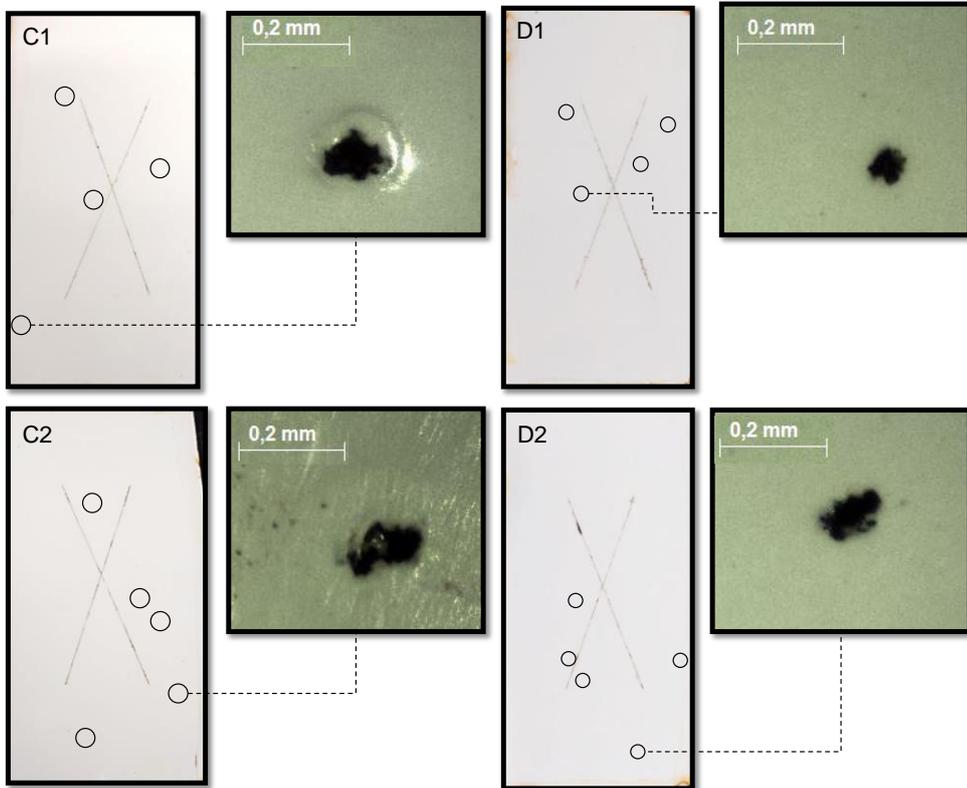
Após 504 horas de exposição à névoa, foi realizada a análise de migração subcutânea, cujo aspecto das amostras após a raspagem da superfície dos revestimentos está apresentado na Figura 17 e Figura 18.

Figura 17 - Resultado das tintas A e B após 504 horas de exposição à névoa salina



Fonte: O autor.

Figura 18 - Resultado das tintas C e D após 504 horas de exposição à névoa salina



Fonte: O autor.

Os revestimentos em análise apresentaram migração subcutânea inferior a 3 mm na região do corte em X, indicando a perfeita ancoragem da tinta ao tratamento superficial e ao substrato. Nos revestimentos B, C e D, as regiões circundadas se referem a pequenos pontos identificados nos revestimentos. Ao analisar a região com microscópio, foi constatado que os pontos se tratavam de regiões agredidas pela névoa salina, ocasionando a aparência do substrato.

Percebe-se que os corpos de prova B2, C1 e D1, que apresentaram média de camada de tinta similar, obtiveram resultados de resistência à corrosão equivalentes, indicando que as diferentes composições de tinta não interviam na resistência a corrosão.

A tinta A apresentou resultado superior em relação às tintas B, C e D pela ausência de pontos de descascamento de tinta ao longo das amostras. Como todos os corpos de prova passaram pelo mesmo tratamento superficial e mesmo processo de aplicação, pressupõe-se que possivelmente os pontos identificados nas tintas B, C e D são originados por contaminações durante o processo de fabricação da tinta que ocasionaram imperfeições entre o substrato e o revestimento, favorecendo a penetração de partículas de água e íons de cloro e ocasionando o deslocamento do revestimento nessas regiões.

4.4.6 Ensaio acelerado de exposição à luz ultra violeta

Para avaliação dos resultados de exposição à luz UV, utilizou-se como padrão de cor, o revestimento anterior à exposição (Tabela 19) e se mediu o ΔE após exposição de 24 e 48 horas (Tabela 20).

Tabela 19 – Padrão de cor dos revestimentos A, B, C e D extraídos anterior a exposição à luz UV

Tinta	L (adimensional)	a (adimensional)	b (adimensional)
A	92,02	-1,64	1,67
B	96,34	-1,28	2,31
C	96,98	-1,04	2,90
D	96,92	-1,05	2,80

Fonte: O autor.

Tabela 20 – Diferença de cor dos revestimentos A, B, C e D após exposição à luz UV de 24 e 48 horas

Tinta	Exposição	Padrão de cor utilizado para medição	ΔL	Δa	Δb	ΔE
A	24 horas	A	-0,29	-0,51	2,19	2,26
	48 horas	A	-0,35	-0,64	3,32	3,40
B	24 horas	B	0,13	-0,62	3,01	3,07
	48 horas	B	-0,43	-0,86	5,24	5,33
C	24 horas	C	-0,78	-0,89	2,02	2,02
	48 horas	C	-1,04	-0,90	3,89	4,12
D	24 horas	D	-0,37	-0,70	2,61	2,73
	48 horas	D	-1,19	-1,09	3,09	3,49

Fonte: O autor.

Percebe-se que após 24 horas de exposição dos revestimentos à luz UV, a diferença de tonalidade já é perceptível aos olhos, apresentando ΔE maior que 0,5 para todas as amostras analisadas. A exposição a luz UV tornou os revestimentos mais amarelados, aumentando o Δb . Este resultado pode ser relacionado a presença da resina epóxi nas composições, onde os núcleos aromáticos são responsáveis pela pronunciada calcinação e fraca estabilidade à luz e ao calor (FAZENDA, 1995).

Ao analisar os revestimentos B, C e D após 48 horas de exposição, percebe-se que quanto maior o teor de sulfato de bário na composição, menor a influência da luz UV sobre a tonalidade da tinta, apresentando menor ΔE e Δb . No entanto, a tinta A, que tende a apresentar maior teor de resina e menor teor de sulfato de bário na composição entre as tintas analisadas, não seguiu o mesmo comportamento, possivelmente devido a adição de estabilizadores de luz como o de amina impedida (PAINT & COATING INDUSTRY, 2002).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigada a composição de uma tinta comercial onde os resultados serviram de base para a proposição de três formulações alternativas de tinta híbrida epóxi-poliéster com diferentes quantidades de fração de resina e sulfato de bário. As amostras foram confrontadas em termos de propriedades de cura, capacidade de cobertura, resistência à corrosão e resistência à luz UV.

Na tentativa de reduzir o custo de fabricação das tintas em pó, reduziu-se o teor de resina e aumentou-se o teor de sulfato de bário nas composições desenvolvidas. Pelas análises realizadas foi possível constatar que esta prática não promove uma economia real, pois à medida que se aumenta o teor de sulfato de bário na composição, percebe-se uma redução no poder de cobertura do revestimento sobre o substrato. Para aprimorar a economia de aplicação das tintas desenvolvidas, chegando aos mesmos resultados da tinta comercial analisada, é necessário realizar ajustes na distribuição granulométrica do pó e reduzir o teor de sulfato de bário nas composições.

Ademais, as tintas com menor teor de sulfato de bário apresentaram tempo de cura inferiores, podendo auxiliar na economia de energia para promover a cura dos revestimentos.

Para que as tintas desenvolvidas atinjam os mesmos resultados de resistência à luz UV da tinta comercial, é necessária a adição de aditivos estabilizadores de luz na composição, como o de amina impedida. A resistência à corrosão não foi influenciada pela composição das tintas em pó, contudo, deve-se ter um controle de qualidade minucioso no processo de fabricação da tinta evitando contaminações durante o processo que podem interferir nas propriedades do revestimento final.

Ao pensar na fabricação própria de tintas em pó, é necessário prever investimentos com equipamentos de controle de qualidade para manter a distribuição granulométrica do pó, a cor e a cura dentro do especificado.

Como oportunidade futura pode-se testar novas formulações de tinta em pó com maiores teores de resina e aditivos e menor teor de carga inorgânica de sulfato de bário para atingir propriedades superiores às obtidas.

REFERÊNCIAS

ALLAUDDIN, S. et al. Synthesis and characterization of APTMS/melamine cured hyperbranched polyester-epoxy hybrid coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 10, p. 1402-1412, 2013. ISSN 0300-9440. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944013001161> >. Acesso em: 12/06/2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Practice for exposing nonmetallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources**. G 151-10. West Conshohocken, PA. 2000.

_____. **Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments**. D1654 – 08. West Conshohocken, PA. 2008.

_____. **Standard Practice for Measurement of Thickness of Applied Coating Powders to Predict Cured Thickness**. D7378-10. West Conshohocken, PA. 2010.

_____. **Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus**. B117 – 11. West Conshohocken, PA. 2011.

_____. **Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics**. D5208-09. West Conshohocken, PA. 2013.

_____. **Standard Test Methods for Specific Gravity of Coating Powders**. D5965 – 02. West Conshohocken, PA. 2013c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE TINTAS. Números do setor: O setor de tintas no Brasil. 2018. Disponível em: < <https://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/> >. Acesso em: 09/05/2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Sinalização horizontal viária - Termoplásticos - Métodos de ensaio**. NBR 15482. Rio de Janeiro: 2013. 26 p.

_____. **Móveis para cozinha: 14033**. Rio de Janeiro: 23 p. 2005.

BAILEY, A. G. The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating¹. **Journal of Electrostatics**, v. 45, n. 2, p. 85-120, 1998. ISSN 0304-3886. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304388698000497> >. Acesso em: 15/11/2016.

BAO, Y.; ZHANG, T.; GAWNE, D. T. Process modelling of thermal spraying for thermoset coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, n. 2–3, p. 225-231, 2012. ISSN 0300-9440. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944011003456> >. Acesso em: 15/11/2016.

BARLETTA, M. Dry sliding wear response of some industrial powder coatings. **Tribology International**, v. 44, n. 10, p. 1236-1250, 2011. ISSN 0301-679X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X1100168X> >. Acesso em: 15/11/2016.

BARLETTA, M.; BELLISARIO, D. Manufacture and characterization of free-standing epoxy-polyester films. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 259-272, 2011. ISSN 0300-9440. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944010003255> >. Acesso em: 15/11/2016.

BARLETTA, M. et al. Epoxy-based thermosetting powder coatings: Surface appearance, scratch adhesion and wear resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 16–17, p. 7479-7504, 2007. ISSN 0257-8972. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897207001387> >. Acesso em: 15/11/2016.

BARMUTA, P.; CYWIŃSKI, K. Electrodeposition and efficiency of deposition during electrostatic powder coating. **Journal of Electrostatics**, v. 51–52, n. 0, p. 239-244, 2001. ISSN 0304-3886. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304388601001000> >. Acesso em: 10/11/2016.

BELDER, E. G.; RUTTEN, H. J. J.; PERERA, D. Y. Cure characterization of powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 42, n. 3–4, p. 142-149, 2001. ISSN 0300-9440. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944001001497> >. Acesso em: 15/08/2017.

BERTUOLI, P. T. **Desenvolvimento e caracterização de uma tinta em pó base poliéster contendo montmorilonita funcionalizada com silano**. 2014. 123 Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em engenharia de processos e tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul: 2014.

BILLER, K. **If you can't measure it. Powder Coated Tough**: Powder Coating Institute: 43-46 p. 2018.

BODDAPATI, A. et al. Gel time prediction of multifunctional acrylates using a kinetics model. **Polymer**, v. 52, n. 3, p. 866-873, 2011/02/03/ 2011. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238611001092X> >. Acesso em: 15/08/2018.

BOSSARDI, K. **Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco**. 2007. 87 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: 2007.

CAMARGO, M. D. **Resinas poliésteres carboxifuncionais para tintas em pó: Caracterização e estudo cinético da reação de cura**. 2002. 83 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: 2002.

CAMINO, G. et al. Thermal and combustion behaviour of layered silicate–epoxy nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 2, p. 354-362, 2005/11/01/ 2005. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005002600> >. Acesso em: 15/08/2018.

CARVALHO, G. D. A. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Caxias do Sul. 2012.

CASTRO, C. D. **Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de cobertura de um filme de tinta**. 2009. 157 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CRAPPER, G. Powder Coatings. In: MÖLLER, M. (Ed.). **Polymer Science: A Comprehensive Reference**. Amsterdam: Elsevier, 2012. p.541-566. ISBN 978-0-08-087862-1.

CREGG, B. Powder Coating 101: Top 10 Field Issues – and How to Rectify Them. **Metal Finishing**, v. 111, n. 5, p. 34-53, 2013/09/01/ 2013. ISSN 0026-0576. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026057613702678> > Acesso em: 10/07/2018.

DU, Z. et al. The Review of Powder Coatings. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, Online, v. 4, p. 54-59, 2016. Acesso em: 10/08/2017.

DUIVENVOORDE, F. **Pigment dispersing in powder coatings : synthesis and use of block copolymer dispersing agents**. 2000. 146 p., Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven: 2000.

EIVAZ MOHAMMADLOO, H. et al. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 19–20, p. 4132-4139, 2012. ISSN 0257-8972. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897212002940> >. Acesso em: 06/11/2016.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes: Ciência e tecnologia**. 2. ed. São Paulo: ABRAFATI, 1995. 1280 p.

FU, J.; ZHANG, H.; ZHU, J. Improvement on the first pass transfer efficiency of fine polymer coating powders for corona spraying process. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 6, p. 1054-1062, 2013. ISSN 0921-8831. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883113000605> >. Acesso em:

15/11/2016.

GHENO, G. et al. Determination of degradation kinetics of two polyester thermosetting powder coatings using TGA and colorimetric analysis. **Progress in Organic Coatings**, v. 78, n. 0, p. 239-243, 2015. ISSN 0300-9440. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030094401400277X> >. Acesso em: 21/06/2017.

GHERLONE, L.; ROSSINI, T.; STULA, V. Powder coatings and differential scanning calorimetry: the perfect fit. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, n. 1, p. 57-63, 1998/01/01/ 1998. ISSN 0300-9440. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944098000393> >. Acesso em: 10/05/2017.

GOODMAN, S. H. 6 - Epoxy Resins. In: GOODMAN, S. H. (Ed.). **Handbook of Thermoset Plastics (Second Edition)**. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1999. p.193-268. ISBN 978-0-8155-1421-3.

GRAND. Market Research report. p. 100, 2016. Disponível em: < <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/powder-coatings-market-analysis> >. Acesso em: 09/05/2018.

JAHROMI, S. et al. Mechanism of action of benzoin as a degassing agent in powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, n. 2, p. 183-193, 2003/12/01/ 2003. ISSN 0300-9440. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944003000961> >. Acesso em: 10/06/2017.

Kuehni, R. G.; ROBERT T. M. 1979. An Experiment in Visual Scaling of Small Color Differences*. **Color Research & Application**, 1979. Blackwell Publishing Ltd: p. 83–91. doi:10.1111/J.1520-6378.1979.TB00094.X.

MAFI, R. et al. Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings. **Corrosion Science**, v. 50, n. 12, p. 3280-3286, 2008. ISSN 0010-938X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X08003351> >. Acesso em: 24/03/2017.

MARTINS, V. F. D. **Estudo e optimização de tintas em pó para aplicação em superfícies difíceis**. 2009. 86 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial, Universidade do Porto, Porto: 2009.

MAXWELL, B. E. et al. Understanding benzoin's mode of action in powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 43, n. 1–3, p. 158-166, 2001. ISSN 0300-9440. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944001001813> >. Acesso em: 10/07/2017.

MAZUMDER, M. K. et al. Influence of powder properties on the performance of

electrostatic coating process. **Journal of Electrostatics**, v. 40–41, n. 0, p. 369-374, 1997. ISSN 0304-3886. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304388697000739> >. Acesso em: 15/11/2016.

MORAES, J. C. **A TRAJETÓRIA DE CRESCIMENTO DA WEG: A Folga de Recursos Humanos como propulsora do crescimento da firma**. 2004. 194 p. Dissertação (Mestrado em administração). Instituto COPPEAD de Administração, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro: 2004.

PAINT & COATING INDUSTRY. Powder Coatings Additives. 2002. Disponível em: < <https://www.pcimag.com/articles/84114-powder-coatings-additives> >. Acesso em: 07/10/2018.

PARRA, D. F. et al. Thermal behavior of the epoxy and polyester powder coatings using thermogravimetry/differential thermal analysis coupled gas chromatography/mass spectrometry (TG/DTA–GC/MS) technique: identification of the degradation products. **Thermochimica Acta**, v. 386, n. 2, p. 143-151, 2002/04/22/ 2002. ISSN 0040-6031. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603101008097> >. Acesso em: 10/07/2017.

PARVINZADEH, M.; EBRAHIMI, I. Atmospheric air-plasma treatment of polyester fiber to improve the performance of nanoemulsion silicone. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4062-4068, 2011. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210016983> >. Acesso em: 12/06/2017.

PEDRO, J. F. **Elaboração de ligante para areia de macharia a partir de resíduo de tinta em pó, oriundo do processo de pintura eletrostática**. 2013. 110 p. Dissertação (Mestrado em Sustentabilidade Socioeconômica e Ambiental). Desenvolvimento Econômico, Social e Ambiental - Programa de Pós-Graduação e Sustentabilidade Socioeconômica e Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto: 2013.

PIAZZA, D. **Obtenção e caracterização de tintas em pó base resina epóxi contendo montmorilonitas modificadas com cério**. 2016. 200 p. Tese (Doutorado em engenharia). Escola de Engenharia - Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre:2016.

PIAZZA, D. et al. Polyester-based powder coatings with montmorillonite nanoparticles applied on carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, n. 1, p. 42-46, 2012. ISSN 0300-9440. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944011002499> >. Acesso em: 25/04/2017.

RELOSI, N. **Obtenção e caracterização de tintas em pó base epóxi/poliéster com incorporação de argilominerais : montmorilonita (MMT) e mica muscovita**. 2016. 82 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de

Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

RODRIGUEZ, P. et al. Fluidization and coating of very dense powders by Fluidized Bed Chemical Vapour Deposition. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 12, p. 2477-2483, 2013/12/01/ 2013. ISSN 0263-8762. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876212004546> >. Acesso em: 10/10/2018.

SATOH, H.; HARADA, Y.; LIBKE, S. Spherical particles for automotive powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, n. 1-4, p. 193-199, 1998. ISSN 0300-9440. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944097001161> >. Acesso em: 06/04/2015.

SHAH, U.; ZHANG, C.; ZHU, J. Comparison of electrostatic fine powder coating and coarse powder coating by numerical simulations. **Journal of Electrostatics**, v. 64, n. 6, p. 345-354, 2006. ISSN 0304-3886. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304388605001968> >. Acesso em: 15/03/2017.

SMITH C. B. **Quantitative Spectroscopy: Theory and Practice**. 1. ed. Massachusetts: Academic Press, 2002. 212 p.

TURČÁNIOVÁ, L. et al. Thermoanalytical Study of Baryte Decrepitation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 67, n. 3, p. 555-562, 2002/03/01 2002. ISSN 1572-8943. Disponível em: < <https://doi.org/10.1023/A:1014336300960> >.

ULRICH, D. L. **User's guide to powder coating**. 3. ed. Michigan: Society of manufacturing engineers, 1993. 114 p.

WICKS, Z. W. et al. **Organic coatings : science and technology**. 3 ed. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2007. 744 p.

YE, Q.; DOMNICK, J. On the simulation of space charge in electrostatic powder coating with a corona spray gun. **Powder Technology**, v. 135-136, n. 0, p. 250-260, 2003. ISSN 0032-5910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591003002018> >. Acesso em: 06/04/2015.