

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Estudo e Optimização de Tintas em Pó para Aplicação em Superfícies Difíceis*

### Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

### Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Vanessa Filomena Duarte Martins



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**

### Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: **Doutor Adélio Mendes**

Orientador na empresa: **Engenheiro José Carlos Lopes**

**Engenheiro Mário João Azevedo**

**Fevereiro de 2009**

---



## Agradecimentos

Ao longo deste projecto foram várias as pessoas que me acompanharam e não quero deixar de lhes agradecer, todo o apoio que me foi dado, das mais diversas formas.

Ao Doutor Adélio Mendes, à Doutora Helena Aguilar e à Doutora Lúcia Brandão pela orientação, paciência e disponibilidade.

Ao Engenheiro José Carlos Lopes e ao Engenheiro Mário João Azevedo o acompanhamento, disponibilidade e apoio na Megadur CIN.

Aos analistas da Megadur CIN, que me permitiram uma fácil integração e pela boa disposição sempre presente, mas em especial ao analista Rui Figueirinhas pelos longos debates de ideias e pelo que me ensinou.

A todo o pessoal que durante este período na empresa, sempre me acolheu da melhor forma.

Aos meus pais e ao meu irmão por todo o apoio incansável e por estarem ao meu lado em todos os momentos, dando-me força para nunca desistir dos meus objectivos.

Ao Zé por ser a pessoa mais paciente e flexível que eu conheço, por me dar incentivo e estar ao meu lado em mais uma etapa.

Aos meus amigos, acima de tudo, por simplesmente me compreenderem.

À Associação Humanitária dos Bombeiros Voluntários dos Carvalhos por compreenderem a minha ausência temporária.

Ao Departamento de Engenharia Química e ao LEPAE pela disponibilização de meios.

À CIN, S.A. pelo apoio financeiro.

---

## Resumo

O crescente desenvolvimento das tintas em pó deve-se ao facto de estas não libertarem componentes orgânicos voláteis para a atmosfera. Uma vez, que a legislação que limita a emissão destes compostos para a atmosfera tem vindo a ser cada vez mais apertada, as tintas em pó acabam por ser uma solução atractiva para muitas empresas.

No entanto, a aplicação destas tintas, a nível industrial é feita essencialmente utilizando métodos electrostáticos. Estes métodos baseiam-se no uso de pistolas electrostáticas, habitualmente designada de pistola corona, em que o transporte da tinta em pó é feito por ar comprimido e a aquisição de carga é feita por emissão electrónica de alta voltagem. A tinta em pó aplicada por este processo, ao adquirir carga eléctrica que lhe facilitará a sua aderência à superfície metálica a cobrir, também origina fenómenos de retro-ionização (back ionization) e o efeito de gaiola de Faraday.

Este trabalho teve como objectivo o estudo da aplicabilidade de tintas em pó por pistola corona, bem como da optimização das condições operatórias e dos fenómenos limitantes, tais como retro-ionização e gaiola de Faraday.

Através da afinação dum método desenvolvido pela CIN, capaz de quantificar a aplicabilidade das tintas em pó, foi possível obter um método mais robusto que permite diferenciar em laboratório a aplicabilidade dum tinta e perceber de que forma os parâmetros que a caracterizam podem favorecer ou prejudicar o seu desempenho. A partir deste momento a empresa dispõe dum teste simples que deverá permitir optimizar a aplicabilidade das tintas, mesmo em superfícies díficeis de revestir e sujeitas ao efeito da gaiola de Faraday.

---

## Abstract

The growing development of powder coatings is due to the fact that it doesn't release volatile organic compounds to the atmosphere. Given that the legislation that limits the emission of these compounds into the atmosphere has been increasingly tightened, the powder coatings ultimately are an attractive solution for many businesses.

However, the application of the powder coatings, at the industrial level is essentially by electrostatic methods. These methods are based on the use of electrostatic spray guns, commonly called the corona gun, where the transport of the powder coating is made by compressed air and the acquisition of charge is done by issuing electronic high-voltage. The powder coatings applied by this process, acquires electric charge to facilitate it's adhesion to a metallic surface to cover it. There are two issues to consider; retro-ionization (back ionization) and the effect of the Faraday cage.

By refining a method developed by CIN, able to quantify the applicability of powder coatings, it was possible to obtain a more robust method that allows to distinguish the powder coatings applicability in laboratory and see how the parameters that characterize can promote or hinder the performance. From this moment the company has a simple test that will enable optimizing the application of the powder coatings, even in surfaces difficult to cover subject to the effect of the Faraday cage.

---

# Índice

Índice .....	ii
Notação e Glossário .....	iv
<b>1 Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Tintas em pó .....	1
1.1.2 Processo de fabrico das tintas em pó.....	2
1.1.3 Tintas em pó termoplásticas e termoendurecíveis.....	3
1.1.4 Métodos de Aplicação.....	4
1.1.5 Aplicação Electrostática.....	6
1.1.6 Aspectos importantes numa aplicação electrostática.....	8
1.1.7 Limitações de uma aplicação electrostática .....	8
<b>1.2 Contributos do Trabalho.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Organização da Tese.....</b>	<b>10</b>
<b>2 Estado da Arte .....</b>	<b>11</b>
<b>3 Descrição Técnica .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Teste de aplicabilidade das tintas em pó.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2 Parâmetros que caracterizam uma tinta em pó .....</b>	<b>16</b>
3.2.1 Granulometria .....	16
3.2.2 Fluidização.....	17
3.2.3 Massa volúmica .....	18
3.2.4 Resistividade / Condutividade.....	19
3.2.5 Aquisição de carga.....	24
3.2.6 Morfologia das partículas.....	25
<b>4 Resultados e Discussão .....</b>	<b>26</b>
<b>4.1 Método de aplicabilidade de tintas em pó.....</b>	<b>26</b>
<b>4.2 Parâmetros que caracterizam uma tinta em pó .....</b>	<b>32</b>
4.2.1 Granulometria .....	32
4.2.2 Fluidização.....	32
4.2.3 Massa volúmica .....	33

---

4.2.4	Resistividade / Condutividade.....	33
4.2.5	Aquisição de carga.....	35
4.2.6	Morfologia das partículas de tinta em pó.....	36
<b>5</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>38</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>	<b>39</b>
<b>6.1</b>	<b>Objectivos Realizados.....</b>	<b>39</b>
<b>6.2</b>	<b>Limitações e Trabalho Futuro.....</b>	<b>39</b>
<b>6.3</b>	<b>Apreciação final.....</b>	<b>40</b>
	<b>Referências.....</b>	<b>41</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>Teste de aplicabilidade das tintas em pó.....</b>	<b>43</b>
<b>Anexo 2</b>	<b>Manual de utilização do software.....</b>	<b>45</b>
<b>Anexo 3</b>	<b>Aquisição de carga.....</b>	<b>47</b>
<b>Anexo 4</b>	<b>Resultados obtidos para o teste de aplicabilidade.....</b>	<b>48</b>
<b>Anexo 5</b>	<b>Resultados obtidos para os parâmetros de caracterização.....</b>	<b>54</b>
<b>Anexo 6</b>	<b>Resultados obtidos para a microanálise de raios-X.....</b>	<b>65</b>

## Notação e Glossário

$m_{dep1}$	Massa de pó depositada na tira colocada na concavidade	G
$m_{dep2}$	Massa de pó depositada na tira de superfície esquerda	G
$m_{dep3}$	Massa de pó depositada na tira de superfície direita	G
$A_{chapa}$	Área das tiras	$cm^2$
$R_F$	Efeito da Gaiola de Faraday	
$h_1$	Altura do pó fluidizado	Cm
$h_0$	Altura do pó em repouso	Cm
$m$	Massa de amostra recolhida durante 30 segundos	G
$D$	Diâmetro da partícula	Mm
$D_{50}$	Diâmetro médio da partícula	Mm
$R$	Resistência	$\Omega$
$V$	Voltagem	V
$I$	Corrente	A
$Z$	Impedância	$\Omega$
$t$	Tempo	S
$j$	Número imaginário	
$f$	Frequência	Hz
$Z_{real}$	Componente real da impedância	$\Omega$
$Z_{imag}$	Componente imaginária da impedância	$\Omega$
$R_s$	Resistência óhmica	$\Omega$
$R_f$	Resistência faradáica	$\Omega$
$C$	Capacitância	F
$L$	Espessura da amostra	Cm
$A$	Área	$cm^2$
$Q$	Caudal de pó	g/s
$q$	Carga	$\mu C$
$\Re$	Resistividade	$\Omega \cdot m$
$J$	Densidade da corrente	$A / m^2$
$E$	Campo eléctrico aplicado	V/m
$Er$	Erro relativo	%
$d$	Desvio-padrão	
$q$	Carga	C/s
$m$	Caudal mássico	g/s

### Letras gregas

$\phi$	Ângulo de fase	°
$\omega$	Frequência	Radianos
$\sigma$	Condutividade	S/m
$\mu$	Média	

### Lista de Siglas

COV	composto orgânico volátil
HAPS	poluentes atmosféricos perigosos
IF	índice de fluidez

CPE	constant phase element (elemento de fase constante)
GF	granulometria fina
GN	granulometria normal
TGIC	triglicidil isocianurato

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Desde o seu aparecimento, que as tintas em pó apresentam um elevado crescimento, até pela modernização dos processos de aplicação e conquista de novos mercados. Este aumento conduziu a uma maior competição entre os produtores de tintas em pó, com uma elevada necessidade de criar novas aplicações e novos nichos de mercado. Isto, só foi possível com o desenvolvimento de produtos, formulações e tecnologias novas. Comparando com outros métodos de revestimento, as tintas em pó oferecem um número significativo de vantagens. Estas tintas são 100 % não voláteis e estão prontas a usar, pois não requerem diluição. Adicionalmente, são de fácil aplicação, podendo estas serem realizadas por um operador não especializado, ou por sistemas automáticos, porque não escorrem ou pingam como no caso de tintas líquidas. A taxa de rejeitado é baixa e os acabamentos são mais robustos e resistentes à abrasão do que o da maioria das tintas convencionais. Os filmes de maior espessura proporcionam isolamento eléctrico, protecção contra a corrosão e outras propriedades funcionais. As tintas em pó cobrem melhor substratos com geometrias de difícil acesso, do que as tintas líquidas, garantindo uma melhor protecção [1].

Após o desenvolvimento, por parte da CIN, de um método de aplicabilidade de tintas em pó [2], com vista a testar e quantificar a aplicabilidade de uma determinada tinta em pó, houve a necessidade de acrescentar melhorias face ao projecto anterior. Com vista a aumentar a robustez do processo e por fim, validar este método. A motivação para este projecto deve-se à necessidade de criar novos produtos com melhor desempenho, para satisfazer novas exigências de mercado. Trata-se de um projecto de carácter inovador, dado que se trata de um assunto pouco aprofundado e porque através do método aperfeiçoado, é possível estabelecer comparações fiáveis. Neste projecto, em conjunto com os parâmetros seleccionados para a caracterização de uma tinta em pó, pode-se facilmente compreender a forma como estes podem influenciar o desempenho de uma tinta em pó.

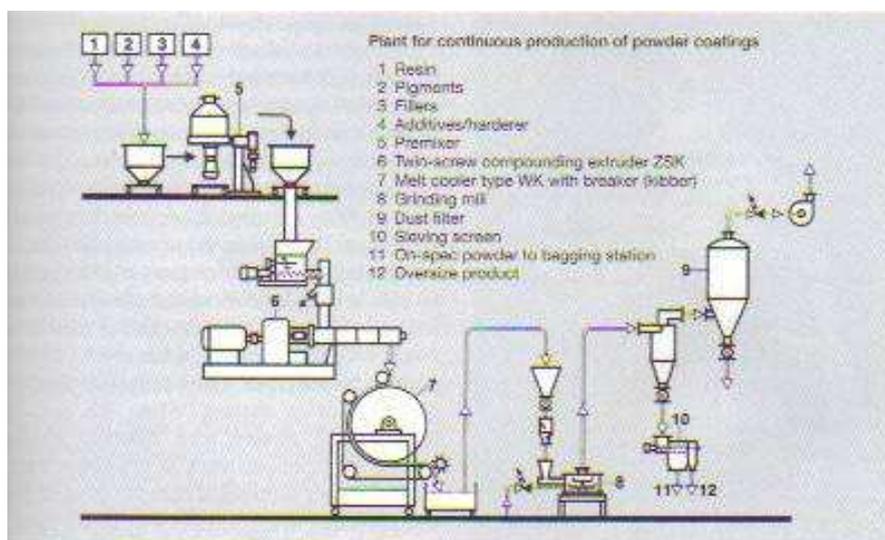
### 1.1.1 Tintas em pó

As tintas em pó apareceram na década de 1950, desenvolvidas a partir de resina sólida do tipo epóxi, com o objectivo de oferecer vantagens em relação aos sistemas de revestimento já

existentes [3]. As tintas em pó têm por base, como composição, uma resina polimérica (ligante), geralmente com um ou mais pigmentos, cargas, endurecedores e opcionalmente pode conter, também, um ou mais aditivos de desempenho (performance additives) [4].

### 1.1.2 Processo de Fabrico das tintas em pó

O fabrico das tintas em pó processa-se essencialmente em quatro etapas: pré-mistura, extrusão, micronização e enchimento. A primeira etapa começa, então, com a pré-mistura das matérias-primas, para homogeneização da mistura (este processo dá-se num pré-misturador). Para que todos os ingredientes (incluindo aditivos e pigmentos) da pré-mistura possam ser incorporados na resina, estes são misturados homogeneamente. Passam para uma segunda etapa, passando numa extrusora, a uma temperatura acima do ponto de fusão da resina polimérica, mas abaixo da temperatura a que a pré-reacção significativa ocorreria (reacção química de adição). Forma-se, assim, uma pasta homogénea, onde a resina tem incorporado todos os constituintes da tinta. Esta pasta, posteriormente, vai ser prensada, formando-se uma folha lisa, por acção de um rolo e simultaneamente é estendida ao longo de um tapete de arrefecimento. Após trituração, segue-se a etapa de micronização onde o produto triturado é agora finamente dividido. O tamanho de partículas, do pó resultante, deve estar compreendido entre 10 e 100  $\mu\text{m}$ . As partículas mais finas são eliminadas utilizando um ciclone e as mais grossas por peneiração.



**Figura 1** – Processo de fabrico das tintas em pó (adaptado de [5]).

A quarta e última etapa refere-se à etapa de enchimento e é nesta fase que são adicionados agentes de facilitação de escoamento (*free flow*). Estes contribuem para uma melhor

fluidização das tintas em pó e permitem que durante o período de armazenamento, o pó consiga resistir melhor à tendência de aglomeração das partículas. As tintas em pó devem permanecer estáveis, em armazenamento a 25°C [1].

### **1.1.3 Tintas em pó termoplásticas e termoendurecíveis**

Uma resina para ser usada como uma tinta em pó, deve possuir, após a sua fusão, uma baixa viscosidade, para que haja a formação de um filme fino e uniforme, com uma boa aderência ao substrato e após uma correcta cura apresentar boas propriedades físicas. As propriedades normalmente requeridas são: a elevada robustez e resistência a impacto, cor uniforme, boa resistência química e ao calor, resistência à degradação por luz UV e poluentes ambientais (exposição ao exterior) [1]. As tintas em pó são classificadas de acordo com a natureza química da resina, que é o constituinte mais importante, e de acordo com o tipo de resina podem ser termoplásticas ou termoendurecíveis [6]. As tintas termoendurecíveis podem ainda ser, também caracterizadas de acordo com a natureza do seu endurecedor.

Os sistemas termoplásticos foram os primeiros a serem desenvolvidos e são baseados em polímeros, que fluem para dar forma a um revestimento uniforme, quando aquecidos até à sua temperatura de fusão. Este processo de fusão é estritamente físico e não ocorre reacção química. As propriedades físicas de uma formulação termoplástica dependem do seu tipo de resina e do seu peso molecular inicial. As tintas termoplásticas, quando aquecidas, passam por um processo de coalescência para dar forma a uma película rígida quando arrefecidas. Se lhes forem aplicado calor, novamente, a película de revestimento torna a fundir [7].

Os sistemas de resinas termoendurecíveis são os mais frequentemente utilizados. Possuem um peso molecular mais baixo e atravessam, por acção do calor, um processo de fusão durante a cura, na qual o polímero reage quimicamente com o endurecedor e como produto obtêm-se um polímero de elevado peso molecular. Este tipo de revestimento é caracterizado por não fundir quando lhe é aplicado calor novamente. As resinas termoendurecíveis apresentam, também, uma excelente aderência ao metal, o que permite, em muitos casos, eliminar a aplicação de um primário [7]. Este tipo de tintas em pó é o objecto deste estudo.

As resinas poliméricas disponíveis podem ser epóxi, poliéster, acrílico, poliuretano, fluoropolímero, polivinilcloro (PVC), polietileno e nylon [7]. No entanto, as resinas mais utilizadas são: o poliéster, (pode ser usado com ou sem o endurecedor TGIC) o epóxi e as híbridas, que resultam da reacção entre o epóxi e o poliéster. Estas combinações de resinas têm

como objectivo conseguirem-se determinadas propriedades no desempenho de uma tinta em pó. As tintas em pó termoendurecíveis formuladas à base de resina epóxi apresentam excelentes propriedades químicas e mecânicas, no entanto deixam a desejar quanto à resistência a luz solar (intempérie). Quando expostas aos raios solares (UV), estas sofrem um processo de degradação. É utilizada em componentes colocados em zonas sem exposição solar que exijam elevada resistência química, principalmente aqueles que eventualmente podem entrar em contacto com combustíveis. As tintas com base poliéster são especialmente destinados à exposição à intempérie natural, sendo os grandes mercados a caixilharia de alumínio, garrafas de gás, vedações, etc. Da combinação do poliéster com o epóxi resultam as tintas em pó híbridas. Estas são as tintas em pó mais utilizadas no mercado em geral, pois foram desenvolvidas a partir de proporções balanceadas com epóxi e poliéster. Por ter na sua composição resina epóxi, não devem ser expostos à acção da luz solar, nomeadamente UV [7].

As resinas termoplásticas são revestimentos funcionais, normalmente com filmes de elevada espessura, são aplicadas por leito fluidizado e usadas normalmente em revestimentos de vedações. Por outro lado, as tintas em pó termoendurecíveis são usadas quase exclusivamente em processos de pulverização electrostática e aplicadas sob a forma de filmes de espessura fina tanto para efeitos decorativos como funcionais [1].

#### **1.1.4 Métodos de Aplicação**

A origem da tecnologia das tintas em pó remonta a finais da década de 40, em que as resinas termoplásticas eram aplicadas como revestimentos de vários tipos de superfícies, inclusive metálicas, por pulverização em chama. Em 1950, foi registada patente na Grã-Bretanha por Schori Metallising Process, Ltd., que descreve um processo para revestimentos utilizando tinta em pó termoplástica, no entanto, por ser um processo difícil de praticar nunca alcançou sucesso comercial [1].

O grande progresso das tintas em pó deu-se em meados dos anos 50s, quando Erwin Gemmer concebeu um processo de revestimento por leito fluidizado. Neste processo, o substrato pré-aquecido (tipicamente a 200 – 400°C) é mergulhado num leito fluidizado de pó. Os processos por leito fluidizado eliminam o efeito da gaiola de Faraday, permitindo desse modo revestir com facilidade substratos com áreas de difícil acesso. No entanto, têm a desvantagem dos revestimentos aplicados serem substancialmente mais espessos, o que prejudica o seu aspecto quando comparado com os obtidos por processos de revestimento electrostático [4].

A aceitação deste processo foi muito baixa e em 1960 registavam-se, nos EUA, baixos índices de vendas de tintas em pó [1].

Uma outra técnica alternativa para aplicação de tintas em pó, é o leito fluidizado electrostático. Neste processo o ar de fluidização é ionizado por meio de eléctrodos carregados dispostos no interior da câmara de fluidização ou, o mais comum, na câmara de forro abaixo da membrana porosa da distribuição de ar. O ar ionizado carrega as partículas de pó, que adquirem um movimento ascendente como resultado da repulsão electrostática entre partículas, com carga idêntica. O efeito é a formação de uma nuvem de partículas carregadas acima da superfície do leito fluidizado. O substrato (com ligação à terra) é imerso na nuvem e as partículas de pó vão-se depositar na superfície do substrato, por atracção electrostática. Neste caso, não é necessário o pré-aquecimento do substrato [4].

O desenvolvimento de uma pistola electrostática para aplicação de tintas em pó aconteceu no início da década de 1960, por fabricantes de pistolas electrostáticas para a aplicação de tinta líquida. A pulverização electrostática foi uma das razões do grande e rápido desenvolvimento das tintas em pó termoendurecíveis. Este processo foi objecto de investigações científicas, por várias instituições universitárias, como por exemplo, a Universidade de Southampton, sob a direcção do professor Bright [8].

A aplicação prática dos princípios da aceitação de cargas electrostáticas por tintas em pó, originou o desenvolvimento de uma série de equipamentos electrostáticos. Cada fabricante procurou inovar baseados nesses princípios básicos, a fim de conferir ao seu equipamento vantagens técnicas sobre os seus concorrentes [8].

Actualmente, os dois processos de aplicação mais utilizados, para aplicação de tintas em pó, são o electrostático (corona) e triboeléctrico. Numa aplicação electrostática, o pó é transportado por uma corrente de ar através da pistola, que possui um eléctrodo ligado a um gerador de alta voltagem. O pó adquire, carga electrostática de polaridade geralmente negativa. O objecto a ser pintado apresenta polaridade positiva e potencial zero por estar ligado à terra, daí a sua aplicação em substratos metálicos. As partículas carregadas, electricamente submetidas à influência de um campo eléctrico criado pelos eléctrodos da pistola, são atraídas para a superfície do substrato a ser pintado. A camada adere à superfície do substrato que é levado para uma estufa onde, após formar um filme contínuo devido à fusão, é curado formando uma estrutura tridimensional. A quantidade de *overspray* na cabine de pintura é pequena e pode ser recuperada misturando-a no alimentador com pó novo, o que confere rendimentos de pintura bastante elevados [8].

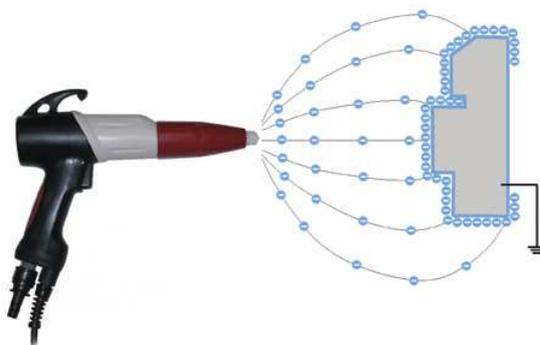
Numa aplicação triboeléctrica as partículas são carregadas por fricção com outros materiais plásticos. A fricção pode-se dar num tubo ou numa placa plana de um material polimérico, geralmente o teflon (PTFE) e o ideal é que se gere uma elevada turbulência para aumentar o número de choques. Quanto maior o número de choques entre as partículas, maior é o número de partículas carregadas. Para se gerar a “turbulência” pretendida é importante que a velocidade do ar comprimido alimentado à pistola seja bastante elevada. Neste processo, as partículas adquirem carga positiva [9].

A vantagem do sistema tribo é não ser necessário gerador de alta voltagem para carregar as partículas de pó, como na aplicação corona. Devido a este facto, o sistema não produz iões livres e aumenta a capacidade do pó penetrar em áreas de difícil acesso, aspecto que será desenvolvido mais à frente. O inconveniente é a constante diminuição de massa de pó carregada devido à acumulação de uma camada de pó no interior do dispositivo onde ocorre a fricção. O que torna este sistema impraticável, em casos de aplicações longas [10].

O estudo concentra-se na aplicação electrostática.

### 1.1.5 Aplicação electrostática

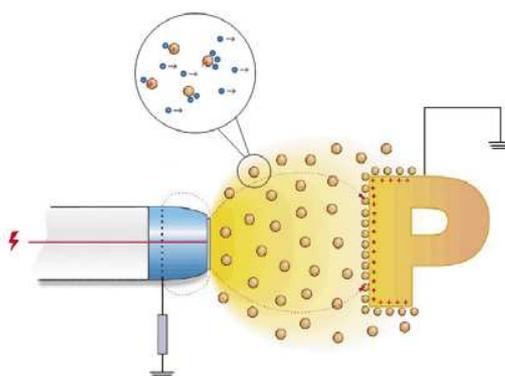
As tintas em pó são electricamente bastante isoladoras (resistividade  $> 10^7$  M $\Omega$ ·cm) e o bombardeamento iónico é a única forma de carregar as partículas de pó. Quando pulverizadas, as partículas de pó são carregadas por uma unidade geradora de alta voltagem. Esta voltagem leva à criação de um campo eléctrico entre o eléctrodo da pistola e o substrato ligado à terra. As partículas carregadas negativamente vão-se mover ao longo das linhas do campo eléctrico, e assim, o pó fica uniformemente depositado na superfície do substrato [11].



**Figura 2** – Movimento das partículas ao longo do campo eléctrico (adaptado de [11]).

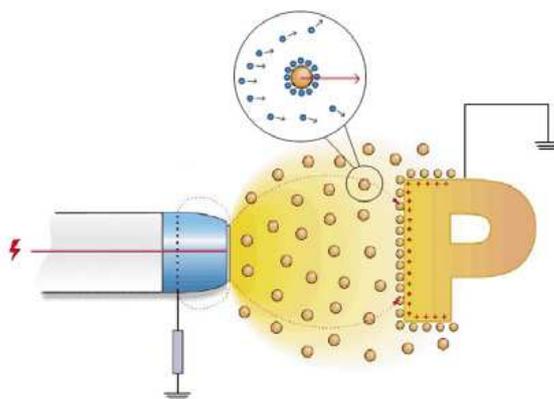
O campo eléctrico na ponta da pistola é muito intenso (raio de curvatura pequeno). O ar na vizinhança fica fortemente ionizado e os iões formados movem-se em direcção ao substrato a alta velocidade ( $\sim 100$  m/s). Estes iões geram o seu próprio campo eléctrico [11].

Os iões do ar cruzam a trajectória das partículas de pó alcançando-as (a velocidade das partículas de pó é ligeiramente inferior à velocidade dos iões), dando-se assim, o bombardeamento iónico. Quando se dá a colisão, entre um ião e uma partícula de pó, o ião liga-se à superfície desta. Se a partícula possuir um valor de condutividade muito baixo, girará, para expôr o lado que ainda não foi carregado pelo fluxo de iões: a carga eléctrica continuará a aumentar à medida que as partículas de pó viajarem até ao substrato [11].



**Figura 3** – Aumento da carga das partículas ao longo do percurso até ao substrato (adaptado de [11]).

Consequentemente, um elevado número de iões une-se à partícula de pó antes de esta alcançar o substrato. Atingirá, assim, a sua carga máxima e a partícula irá repelir todos os outros iões no seu trajecto (figura 4) [11].



**Figura 4** – Apresenta uma partícula que adquiriu carga máxima e o comportamento de outros iões que cruzam o seu trajecto (adaptado de [11]).

Este processo de carregamento por bombardeamento de partículas funciona tanto para partículas condutoras como isoladoras [11].

### **1.1.6 Aspectos importantes numa aplicação electrostática**

A pulverização electrostática de pós é influenciada pelas diferentes propriedades dos mesmos, tais como: tamanho, densidade e forma das partículas, resistividade da superfície do pó e composição química do pó. A eficiência da deposição sobre uma superfície depende da carga electrostática adquirida pelas partículas, da velocidade da corrente de ar usada na pulverização, da distância que as partículas têm de percorrer, etc. O tamanho e a forma do objecto a ser pintado, a espessura e a resistividade da superfície desse objecto, a velocidade do ar devido à exaustão na cabine de pintura são outras variáveis que também afectam a eficiência da deposição da tinta em pó [8].

### **1.1.7 Limitações de uma aplicação electrostática**

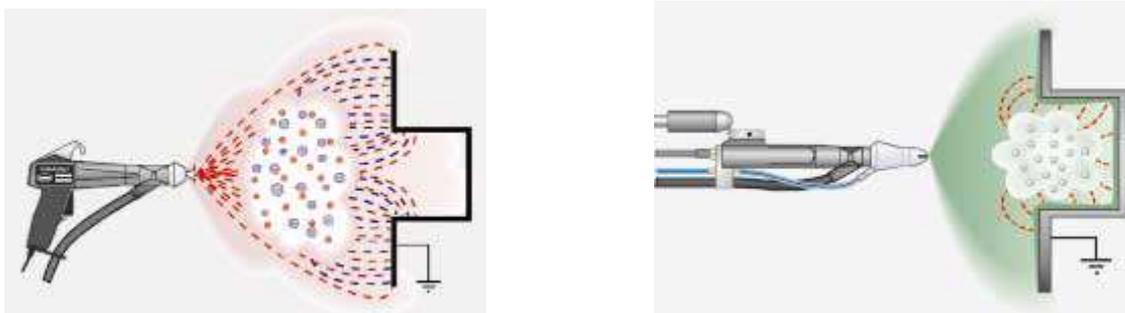
Efeito da gaiola de Faraday e o “back ionization” são os dois principais fenómenos limitantes de uma aplicação por pistola corona.

Quando uma tinta em pó carregada, electrostaticamente, é aplicada a uma superfície metálica, a força do campo eléctrico no interior da camada de tinta em pó aumenta, com o aumento de partículas de pó carregadas que se vão depositando no substrato.. Cada partícula nova de pó que se deposita aumenta a carga acumulada na camada de revestimento, assim como a intensidade do campo eléctrico no interior da camada de revestimento de pó. Enquanto a aplicação continua, a força do campo eléctrico no interior da camada de tinta em pó torna-se suficientemente intensa para ionizar o ar retido entre as partículas de pó. Os electrões livres, dispersos no ar, aceleram no campo eléctrico, separando as moléculas de ar e criando um elevado número de electrões e iões positivos. Estes, devido às cargas opostas, atraem-se e os electrões migram em direcção ao substrato ligado à terra, enquanto os iões positivos tentam escapar da camada de pó em direcção ao eléctrodo negativo da pistola. Como resultado deste fluxo intenso de electrões e iões positivos as correntes de fluxo desenvolvem-se ao longo da camada de tinta em pó e a este fenómeno dá-se o nome de retro-ionização (back ionization) [12]. O “back ionization” é uma das causas do efeito pele casca de laranja, na superfície de revestimento de tinta em pó. É também o fenómeno condutor do frequentemente chamado “self-limiting”, uma vez que reduz drasticamente a eficiência de transferência. As colisões entre os iões positivos e as

partículas de pó carregadas negativamente levam a que as partículas de pó percam a carga e consequentemente a sua capacidade para aderirem ao substrato [12].

Faraday demonstrou que para um material condutor carregado, a carga reside somente no seu exterior e que esta não tem influência no seu interior. Isto, porque as cargas exteriores redistribuem-se de tal forma que os campos no interior anulam-se. Outra explicação, para o efeito da gaiola de Faraday deriva da lei de Gauss, constata que se não existir carga no interior de uma superfície fechada, então o campo eléctrico no seu interior é nulo [13].

Para geometrias complexas, ou seja concavidades de difícil acesso, experimenta-se o efeito da gaiola de Faraday, que no fundo é como se existisse um escudo eléctrico invisível, que impede que as partículas de pó carregadas consigam penetrar nestas zonas. Esta limitação não permite que o revestimento possua a espessura recomendada, o que provavelmente resultará numa corrosão prematura destas zonas [14].



**Figura 5** – Diferentes comportamentos para aplicações diferentes, sobre um substrato com a mesma geometria. Na imagem da esquerda temos uma aplicação corona e do lado direito uma aplicação triboeléctrica (adaptado de [8]).

## 1.2 Contributos do Trabalho

Com este projecto foi possível afinar o método de aplicabilidade de tintas em pó e validá-lo. Este método vai permitir à CIN testar as suas tintas em pó, bem como os da concorrência, para poder traçar comparações e estudos, de modo a desenvolver novos produtos. Foram ainda seleccionados um conjunto de parâmetros para que, em conjunto com o método de aplicabilidade, permita avaliar as tintas em pó, quanto ao seu desempenho.

Uma vez que o assunto se encontra pouco aprofundado, este projecto é de cariz bastante inovador, trazendo vários benefícios para a empresa, na qualificação e comparação dos seus produtos.

### **1.3 Organização da Tese**

No capítulo 1 é apresentada alguma teoria sobre tintas em pó, processo de fabrico, os tipos de tintas em pó existentes: termoendurecíveis e termoplásticas; métodos de aplicação, com especial focagem no método de aplicação electrostático (sistema em estudo), bem como aspectos importantes numa aplicação electrostática e suas limitações.

No capítulo 2 são apresentadas patentes e alguma documentação fundamental para a compreensão do trabalho.

No capítulo 3 é apresentada a descrição técnica do método de aplicação das tintas em pó e dos parâmetros que a caracterizam.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões do método de aplicação de tintas em pó e seus parâmetros de caracterização.

No capítulo 5 temos as conclusões resultantes deste trabalho.

No capítulo 6 encontra-se uma avaliação do trabalho realizado.

## 2 Estado da Arte

Um factor importante que contribuiu para o crescimento das tintas em pó foi a implementação de regulamentos ambientais. Começou com o Clean Air Act de 1970, que definiu que os Compostos Orgânicos Voláteis (COV) se inseriam em poluentes atmosféricos perigosos (HAPS) e foram também definidos padrões de qualidade do ar [1].

Para além das vantagens ambientais, a baixa emissão de voláteis durante a operação de cura da tinta em pó tem vantagens económicas e de poupança de energia [1].

A origem da tecnologia das tintas em pó remonta a finais da década de 40s e em 1950, foi registada patente do primeiro processo de aplicação de tintas em pó, na Grã-Bretanha por Schori Metallising Process, Ltd. [1].

Na patente, US0190435A1, são concebidas tintas em pó com diferentes combinações de resinas, pigmentos e outros aditivos, e depois testadas quanto à sua eficiência de aplicação em superfícies de geometrias complexas, sujeitas ao efeito das gaiolas de Faraday [4].

Na patente, US2004009340 (A1), temos a descrição de adição de aditivos de fluidização (agentes *free flow*) para tintas em pó com uma granulometria fina [15].

A combinação de óxido de alumínio e hidróxido de alumínio é divulgado em WO 94/11446, assim como outras combinações de materiais inorgânicos. O uso de agentes *free flow*, de acordo com a invenção oferece a possibilidade de alcançar uma melhor penetração nas gaiolas de Faraday, no revestimento de substratos, com tintas em pó. Como consequência, uma maior uniformidade do revestimento de substratos que apresentem áreas ou outros locais de difícil acesso, sujeitos a gaiolas de Faraday [4].

Stotzel *et al.* [16] relatam que a força total, que prende uma camada de pó electrostaticamente carregada, a um substrato metálico, resulta do efeito da combinação entre fenómenos electroquímicos, na superfície (coesão interparticular) e entre forças atractivas electrostáticas. As forças combinadas que operam para formar uma força atractiva de adesão num substrato metálico, de uma camada de pó electrostaticamente carregada, são extremamente complexas – combinam forças químicas partícula/partícula, forças de adesão de Van der Waals partícula/substrato – sendo impossível isolar estas forças. A análise das características de adesão indica que a força dominante da adesão deriva da carga electrostática Coulombica e da força correspondente que atrai o pó ao substrato.

Adamiak et al., and Lackowski estudaram o efeito da corrente iónica e dos campos eléctricos[17].

Uma revisão dos mecanismos de aquisição de carga é dada por Lapple 1970 [18].

A magnitude da carga pode ser associada às seguintes variáveis (Montgomery, 1959): propriedades do material (composição química, tensão, tamanho e forma do objecto); condições ambientais (temperatura, pressão atmosférica, campos electromagnéticos) e variáveis mecânicas [18].

Adamiak apurou que a carga e o tamanho das partículas na pulverização são dois factores importantes que influenciam as suas trajectórias e que a nuvem de pó expande-se e torna-se mais dispersa com o aumento da distância à pistola. Com a aproximação ao substrato, especialmente a cerca de 10 mm do substrato, os movimentos das partículas só são dominados por forças electrostáticas, e as partículas carregadas dependem principalmente da sua força para aderir ao substrato [19].

A aplicação electrostática envolve uma fonte de alta tensão, mas normalmente é ineficiente, para as partículas, de pó, adquirirem carga e cria-se uma elevada densidade de iões livres entre a pistola e o substrato, bem como no seio da camada de revestimento (Hughes 1997). Estes factores tendem a resultar numa má qualidade do revestimento e ineficiente deposição das partículas [20].

Em [21], é apresentada uma breve panorâmica da literatura científica que explora técnicas para determinação da distribuição da razão carga-massa. Importantes observações e principais aspectos relativos a essas técnicas são descritos e oferecem sugestões do que é necessário para determinar este parâmetro, como uma função do tamanho de partícula. Se partirmos do princípio de que a densidade da carga superficial é igual para todas as partículas, uma conclusão razoável seria que a razão carga-massa das partículas é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula.

No artigo, *Adhesion measurements for electrostatic powder coatings using a vertical drop test rig and LabVIEW software*, utilizam o “Drop Test Rig” para medir a quantidade de tinta que vai “aderir” à superfície e é usado conjuntamente com o LabVIEW VI (virtual instrument) e outros dispositivos de medição como uma ferramenta do controle de qualidade. Esta técnica de medida permite uma compreensão detalhada das propriedades electrostáticas da camada do pó, em posições diferentes na camada. Pois um valor grande de  $(q/m)$  mostra que a adesão é forte e um valor pequeno de  $(q/m)$  mostra que a adesão é fraca [22].

*Comparison of electrostatic fine powder coating and coarse powder coating by numerical simulations* relata a simulação numérica de uma tinta em pó com granulometria fina em comparação com uma tinta em pó com uma granulometria grossa, utilizando o software Fluente v6.1. O objectivo do estudo é entender o fluxo de partículas e do ar no interior da cabine de aplicação de tintas em pó, para diversas condições operacionais e o efeito de redução da dimensão das partículas sobre o processo de revestimento [23].

Ye et al. utilizam o computational fluid dynamics (CFD), FLUENT, para simular uma aplicação electrostática com uma pistola corona. O objectivo deste estudo é investigar o desempenho de tintas em pó com partículas finas e tintas em pó com partículas grossas numa aplicação electrostática [23].

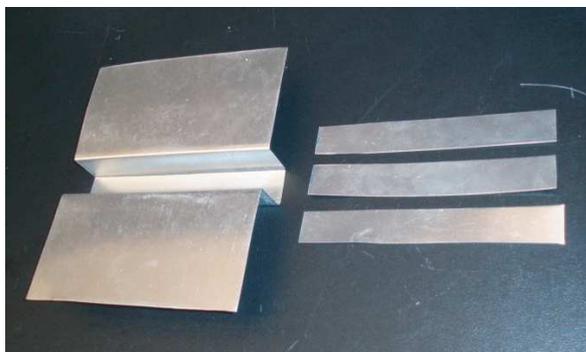
A distribuição da carga é medida usando um E-SPART Analyzer (Mazumder et al. 1994). O analisador mede o tamanho e a carga das partículas individualmente, com base em tempo real. Para além da instrumentação eléctrica comum, um dos principais instrumentos para medições electrostáticas é o “balde” de Faraday [18].

Para uma adesão aceitável, a resistividade de uma tinta deve ser superior a  $10^{12} \Omega\cdot m$ , para valores de resistividade superiores a  $10^{15} \Omega\cdot m$  temos uma excelente adesão, mas dificilmente adquirirá carga eficientemente e o back ionization surgirá muito cedo numa aplicação corona. Para valores de resistividade inferiores a  $10^{11} \Omega\cdot m$  teremos uma eficiente aquisição de carga, no entanto uma fraca adesão. Sendo assim, um bom compromisso entre uma eficiente aquisição de carga e uma boa adesão encontra-se para valores na ordem dos  $10^{12} \Omega\cdot m$  [24].

Para valores de  $(q/m)$ , razão carga-massa, inferiores a  $10^{-4} C/kg$  temos um mau comportamento electrostático [24].

A Evonik Industries apresenta um estudo, que mostra o desempenho de novos agentes de facilitação de escoamento (free flow) desenvolvidos, em comparação com produtos já existentes da mesma natureza. Entre outros, foi estudado o efeito das gaiolas de Faraday numa aplicação corona. Este teste foi conduzido num painel de alumínio de 18 x 15 cm, com uma profundidade no centro de 3 x 3 cm, ao longo de todo o painel, como se pode observar na figura que se segue. Três tiras de alumínio 3 x 15 cm são dispostas como mostra na figura 8, em que são colocadas duas do lado de fora e uma no interior da depressão, são fixas por pequenos clips e depois procede-se aos testes de aplicação com uma pistola corona. A razão da massa depositada no interior da concavidade e a média da massa depositada nas duas tiras no exterior permite-nos quantificar o efeito da gaiola de Faraday. Em que,  $R_F=100\%$  representa a ausência do efeito de

gaiola de Faraday e  $R_F = 0\%$  representa o efeito máximo de gaiola de Faraday (nenhum pó se depositou no interior da concavidade) [25].

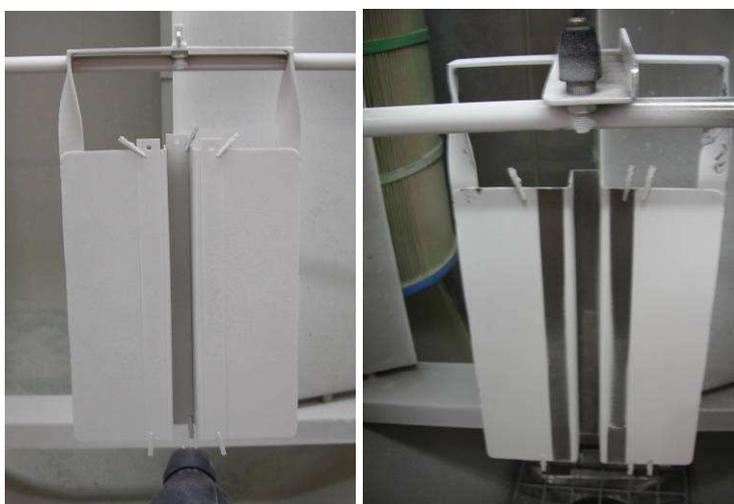


**Figura 6** – Painel de alumínio e 3 tiras de folha de alumínio desenhadas para o teste do efeito das gaiolas de Faraday (adaptado de [25]).

## 3 Descrição Técnica

### 3.1 Teste de aplicabilidade das tintas em pó

Este método de aplicação foi baseado num estudo realizado pela Evonik Industries [25], para avaliar tintas em pó, com características distintas, quanto à sua aplicabilidade em superfícies sujeitas ao efeito de gaiolas de Faraday. Para estes testes foi utilizado um painel de aço inoxidável, com uma concavidade ao longo de todo o painel. Foram colocadas três tiras, no painel em aço, uma no interior da concavidade e duas no exterior da concavidade.



**Figura 7** – A figura apresenta o painel após aplicação com e sem as tiras em aço fixadas.

As três tiras de aço foram, devidamente, pesadas e depois fixadas, ao painel, com as “garras de crocodilo”. Após este procedimento, o painel, foi colocado na cabine de aplicação, ligado à terra e procedeu-se à aplicação electrostática. Depois as tiras de aço foram retiradas do painel e colocadas numa estufa, para a cura da tinta em pó. Por fim, após a cura, as tiras em aço foram novamente pesadas e pela diferença da massa inicial e final da tira obteve-se a quantidade de massa depositada  $m_{dep1}$ , (massa depositada na tira situada no interior da concavidade)  $m_{dep2}$  e  $m_{dep3}$  (massas depositadas nas tiras exteriores à concavidade).

$$R_F = \frac{m_{dep1} / A_{chapa}}{(m_{dep2} + m_{dep3}) / (2 \times A_{chapa})} \times 100 \quad (3.1)$$

Esta razão de massas depositadas, normalizadas pela área das tiras, deu-nos o valor de  $R_F$ , que permitiu quantificar o efeito da gaiola de Faraday, em que para  $R_F$  próximo de zero o efeito era significativo e para  $R_F$  próximo de 100% o efeito da gaiola de Faraday era considerado nulo.

No anexo 1, encontra-se o procedimento dos ensaios de aplicação devidamente descritos.

## 3.2 Parâmetros que caracterizam uma tinta em pó

### 3.2.1 Granulometria

O grande problema das partículas muito finas são: baixa inércia, baixo valor de fluidização e de escoamento e densidade de carga alta. As partículas finas são mais coesas e formam aglomerados em comparação com os pós que possuem partículas mais grossas. Devido à baixa inércia, as partículas finas tendem a permanecer no overspray resultando numa baixa eficiência de transferência. O número de Stokes também desempenha um papel crítico na eficiência de transferência, dado que as forças aerodinâmicas são as responsáveis pelo comportamento das partículas de pó, ao longo do seu trajeto, até ao substrato, a ser pintado. Já na proximidade do substrato, as forças que se tornam dominantes e responsáveis pela eficiência de deposição das partículas, são as forças electrostáticas [26].

A granulometria de uma tinta em pó foi determinada segundo a Norma de Inspeção e Ensaio NCIN 010.

O equipamento utilizado, para realizar estas medições, foi o Malvern-Mastersizer S, representado na figura seguinte.



**Figura 8**– Granulómetro Malvern-Mastersizer S (adaptado de [2]).

Critério de classificação da granulometria de uma tinta em pó:

- ✓ % em volume para  $D \leq 10 \mu\text{m}$ ;
- ✓ % em volume para  $D \leq 103 \mu\text{m}$ ;
- ✓  $D_{50}$  - diâmetro médio em  $\mu\text{m}$ .

em que  $D$  representa o diâmetro das partículas.

As partículas com um diâmetro inferior a  $10 \mu\text{m}$  são consideradas finas, todas as partículas que possuam um diâmetro superior a  $103 \mu\text{m}$  são consideradas partículas grossas. O objectivo é ter uma distribuição uniforme, de modo a que o diâmetro médio esteja situado entre  $40 - 50 \mu\text{m}$  e a percentagem de partículas finas e grossas sejam o menor possível.

### 3.2.2 Fluidização

Fluidização e escoamento do pó são de primordial importância no processo de aplicação de tintas em pó. Com a finalidade de se ter um revestimento uniforme, o pó deve fluir através da pistola e ser bem disperso, mantendo um fluxo mássico uniforme. Até mesmo, pequenas alterações na dispersão e nas características de escoamento alteram as propriedades do filme. Uma vez, que as partículas finas não fluidizam bem, muitas vezes é necessário recorrer a agitação (por exemplo, vibração) para auxiliar a fluidização [26].

Tintas em pó com distribuição de tamanho de partículas diferentes podem ter escoamentos diferentes, devido à formulação e aditivos *free flow* diferentes e em diferentes percentagens.

Este parâmetro permite-nos saber se uma tinta em pó estava ou não apta a ser aplicada e foi determinado seguindo a Norma de Inspeção e Ensaio NCIN 002, em que o índice de fluidez (IF) foi calculado da seguinte forma:

$$IF = \frac{h_1}{h_0} \times m \quad (3.2)$$

Após pesagem de 250g de tinta em pó, esta amostra foi colocada num fluidómetro, neste caso num AS-100 Sames, a fluidizar durante 1 minuto e foi medida a altura do pó fluidizado ( $h_1$ ). A alimentação do ar foi desligada, para o pó ficar em repouso durante 1 minuto e foi efectuada nova medição da altura do pó, neste caso, em repouso ( $h_0$ ). Abriu-se novamente a alimentação do

ar para o fluid metro e foi recolhida uma amostra de p  durante 30 segundos e por fim pesada (m).



**Figura 9** – Instala o para a medi o do  ndice de fluidez. Do lado esquerdo da imagem está um fluid metro AS-100 Sames e do lado direito a balança utilizada nestas pesagens (adaptado de [2]).

Segundo a norma os índices de fluidez podem ser classificados segundo os seguintes parâmetros:

- Superior a 140 – Muito Bom;
- Entre 120 e 140 – Bom;
- Entre 80 e 120 – Medíocre;
- Inferior a 80 – Mau.

### 3.2.3 Massa Vol mica

A medi o da massa volúmica de uma tinta em p  foi realizada de acordo com a norma ISO 8130-3. O princípio baseava-se na substitui o de uma certa quantidade de um líquido de massa volúmica conhecida pela tinta em p . Um picn metro de volume conhecido, contendo a tinta em p , foi cheio de líquido. O volume deste líquido foi calculado dividindo-se a massa do líquido colocado pela massa volúmica do líquido. O volume da tinta em p  foi, então, determinado pela subtrac o deste volume ao volume do picn metro. O líquido de deslocamento

não podia dissolver nem reagir com a tinta em pó. O n-heptano foi considerado apropriado para as tintas em pó.



**Figura 10** – Instalação utilizada para a determinação da massa volúmica das tintas em pó (adaptado de [2]).

### 3.2.4 Resistividade / Condutividade

No projecto anterior [2], eram utilizadas amostras em pastilhas de 50 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, prensadas a 40 bar, durante 10 minutos, para as medições da resistividade. No entanto, estas pastilhas revelavam alguma fragilidade, partindo com muita facilidade, mesmo na desenformagem. Para tentar eliminar este problema, encomendou-se uma nova forma, mais prática para desenformar, do que a anterior. Aumentou-se para 4 mm a espessura da pastilha e aumentou-se também a temperatura de prensagem para 45 °C. A pressão variou entre 10 e 40 bar, de acordo com a tinta em pó.



**Figura 11** – Forma de alumínio para a construção de pastilhas de tinta em pó.



**Figura 12** – Prensa utilizada no fabrico das pastilhas.

O que tornava este método mais moroso, não era só a fase de fabrico das pastilhas, mas também a fragilidade destas. Estas apresentavam uma elevada probabilidade de partirem e consequentemente a sua inutilização, obrigando a novo fabrico, até obtenção de uma pastilha suficientemente robusta. Com as novas implementações reduziu-se bastante esse risco, mas não foi totalmente eliminado. Devido ao peso do eléctrodo, estas pastilhas, na maioria das vezes, ficavam inutilizadas, após a primeira medição, o que invalidava a sua utilização para futuras medições. Então, decidiu-se, uma vez que já havia sido sugerido no trabalho anterior [2], que se verificasse a existência de uma relação entre resistividade em pastilha e em filme curado. Pois, uma amostra de filme curado não implicaria tanto tempo de concepção, possibilitando a reutilização para outras medições. Portanto, as medições foram realizadas em filme curado e em pastilha.

O método de medição de resistividades foi a espectroscopia de impedância electroquímica.

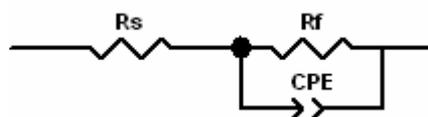
No trabalho anterior [2], a gama de frequências utilizada para estas medições foi de 1 Hz a 100 kHz, no entanto para esta gama não se obtinha a resposta esperada, em semi-círculo no diagrama de Nyquist, característica do nosso sistema. Após medições em várias gamas de frequência, só na gama de 10 mHz a 10 Hz é que foi possível obter esta resposta característica, no diagrama de Nyquist.

### 3.2.4.1 Espectroscopia de Impedância Electroquímica

Espectroscopia de impedância electroquímica (EIE) é uma ferramenta poderosa que fornece informações importantes relativas às características electroquímicas de um sistema, como: capacitância da dupla camada, resistência de transferência de carga, impedância de difusão e resistência da solução [27].

A técnica tem como base a aplicação de um potencial ou corrente alterna, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável. As medições são realizadas numa gama de frequências, de forma, a que diferentes processos físicos e químicos possam ser separados pelas suas constantes de tempo. Aplicado em sistemas electroquímicos, a resposta são circuitos eléctricos equivalentes que fornecem respostas iguais às fornecidas pelos processos físico-químicos do sistema em análise [28].

O nosso sistema electroquímico em estudo é representado pelo circuito equivalente seguinte:



**Figura 13** – Representação do circuito eléctrico equivalente que simula a resposta do nosso sistema em estudo.

No entanto, o valor da resistência  $R_f$  é o que nos permite calcular o valor da resistividade pretendida. Esta resistência dá-nos a capacidade da tinta em pó se opor à passagem de carga eléctrica, ou seja, é a capacidade desta conduzir melhor ou pior corrente eléctrica.

A resistividade,  $\Re$ , de um determinado material é baseado na lei de Ohm, que relaciona a densidade da corrente  $J$  ( $A/m^2$ ) com a força do campo eléctrico aplicado  $E$  ( $V/m$ ) nas seguintes formas:

$$J = \frac{E}{\Re} \quad \text{ou} \quad I = \frac{V}{R} \quad \text{e} \quad R = \Re \frac{L}{A} \quad (3.3)$$

$R$  (ohms) é medida como a resistência da amostra ao longo do seu comprimento (na direcção do campo eléctrico) e  $A$  é a área da secção que a corrente atravessa. As dimensões de  $\Re$  são ohm-metro ( $\Omega \cdot m$ ). Um material que siga a equação 3.3 é designado por óhmico; um material que siga uma lei não linear como  $v-I^n$  na voltagem-corrente é não-óhmico. Este comportamento é relatado por Lampert e Mark (1970), Lacharme (1978), e Kingery (1976) [18].

Uma alternativa à representação da resistividade,  $\mathfrak{R}$ , é o seu recíproco ou condutividade eléctrica,  $\sigma = \mathfrak{R}^{-1}$  [18].

Para circuitos mais complexos utiliza-se o conceito de impedância, que também representa a capacidade de um corpo resistir à passagem de corrente eléctrica, só que a impedância é função do tempo [29].

A distribuição geométrica pode desempenhar um papel significativo na resposta de impedância de sistemas electroquímicos e estas distribuições são ajustadas usando o parâmetro CPE [30].

*Constant-phase elements*, CPE, são usados extensivamente em circuitos eléctricos equivalentes de ajuste de dados experimentais de impedância. O parâmetro CPE é atribuído a diferentes reactividades da superfície, a não homogeneidade da superfície, rugosidade ou geometria fractal, porosidade do eléctrodo e, à distribuição da corrente e potencial associados à geometria do eléctrodo [30].

Os resultados de impedância para interfaces sólidas eléctrodo/electrólito revelam frequentemente uma frequência dispersiva, que não pode ser descrita por elementos simples, tais como resistências, capacitâncias, etc. A frequência dispersiva é geralmente atribuída, para uma "dispersão de capacitâncias", expresso em termos de um elemento de fase constante (CPE) [30].

Nas equações que se seguem,  $j$  é um número imaginário ( $j = \sqrt{-1}$ ) e  $\omega$  é a frequência angular ( $\omega = 2\pi f$ , em que  $f$  representa a frequência) e  $Z_{CPE}$  representa a impedância do CPE como: [30]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^\phi} \quad (3.4)$$

O CPE utiliza-se para representar um parâmetro de um circuito com um comportamento limitado, como um condensador para  $\phi = 1$ , uma resistência para  $\phi = 0$  e um indutor para  $\phi = -1$ . O CPE torna-se um parâmetro de ajuste extremamente flexível, mas perde-se o seu significado em termos de uma distribuição de tempo constante [30].

Recentemente Schiller e Strunz demonstraram que a relaxação dielétrica em filmes de tinta mudam com a distância ao substrato metálico, devido à não homogeneidade das propriedades da camada, sendo esta mudança representada pelo parâmetro CPE [30].

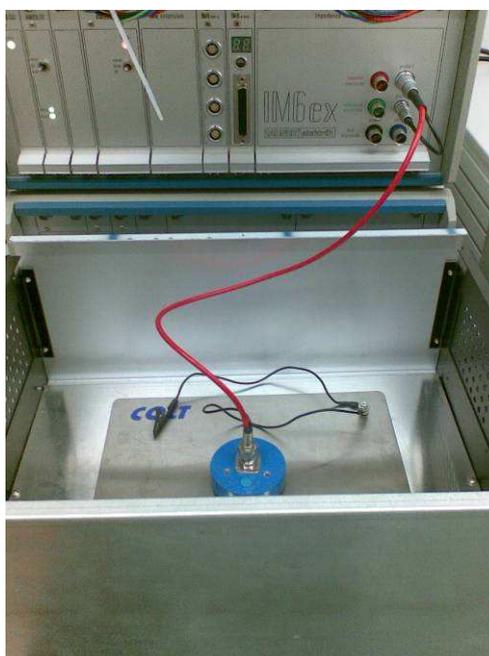
A impedância pode ser representada em termos da sua parte imaginária em função da parte real, esta representação é designada por diagrama de Nyquist. Para sistemas mais

complexos, pode ser necessário obter-se mais informação e por isso representa-se em coordenadas polares e a estas representações dão-se o nome de diagramas de Bode.

Para o nosso sistema em estudo, a impedância apresenta, como característica, uma resposta semicircular, no diagrama de Nyquist. Nestas representações, a frequência diminui à medida que percorremos estes diagramas da esquerda, para a direita. A resistência  $R_f$  é dada pelo diâmetro da resposta semicircular, obtida no diagrama de Nyquist.

### 3.2.4.2 Metodologia experimental

As medições da espectroscopia de impedância electroquímica foram realizados com um potenciostato Zahner, modelo IM6ex. Os dados de impedância foram medidos em potencial de circuito aberto, com controlo potencioestático, numa gama de frequência de 10 mHz a 10 Hz. Utilizou-se uma amplitude de perturbação sinusoidal de 10 mV AC. É uma amplitude suficientemente pequena, para garantir uma resposta linear. No anexo 2, está descrito todo o procedimento e condições experimentais.



**Figura 14** – Instalação utilizada para medir as resistividades.

### 3.2.5 Aquisição de carga

As grandezas eléctricas fundamentais são: carga electrostática, corrente (taxa de transferência de carga), tensão (diferença de potencial eléctrico) e força da partícula, que resulta da separação da carga. Estas quantidades são medidas directamente por um detector transdutor adequado (por exemplo, um electrómetro) ou inferidos por meio de medições de grandezas relacionadas, tais como capacitância ou resistência [18].

Razão carga-massa é um parâmetro que deve ser determinado com precisão, a fim de se prever o comportamento de uma partícula carregada exposta às forças inerciais, eléctricas e gravitacionais. A eficácia de diferentes aplicações electrostáticas depende, directamente deste parâmetro. Tem sido desenvolvida muita investigação teórica e experimental, dedicada a avaliar o valor médio da razão carga-massa. No entanto, a sua natureza complexa limita a capacidade de determinar com precisão o seu valor quando existem partículas de tamanho variável [21].

#### 3.2.5.1 Metodologia experimental

Neste projecto não houve tempo para investir num sistema, capaz de medir com precisão o parâmetro razão carga-massa. Ou seja, um sistema que permitisse saber a quantidade de carga que uma determinada tinta em pó adquire por quantidade de massa gasta, durante uma aplicação. Tentou-se com os meios disponíveis improvisar um sistema capaz de medir a razão carga-massa.

O GCU 400 é um aparelho, acoplado à pistola, que fornece o valor da voltagem e da amperagem, que está a ser alimentada à pistola electrostática, em cada instante. Devido a perdas ao longo do circuito até à saída da pistola, este valor fornecido pelo GCU 400, pode diferir bastante do valor à saída da pistola. Baseado em [24], estimou-se que teríamos aproximadamente 15 kV para perdas.



**Figura 15** – Módulo GCU 400.

Para a medição deste parâmetro,  $q/m$ , foi necessário obter-se o caudal mássico,  $m$ , em g/s e a carga,  $q$ , em C/s. Este procedimento está descrito no anexo 3.

Através da voltagem e da amperagem, dada pelo GCU 400, foi possível calcular o valor da resistência e assim, após retirar os 15 kV, pôde-se obter, de novo, o valor da respectiva amperagem. É com este valor da amperagem e o valor do caudal mássico constante (g/s), que obtemos o valor do  $q/m$  ( $\mu\text{C/g}$ ) ao longo da aplicação. Sabe-se que  $1\text{C} = 1\text{A}\cdot 1\text{s}$ , logo  $1\text{A} = 1\text{C}/1\text{s}$ .

### **3.2.6 Morfologia das partículas**

A morfologia das partículas de tinta em pó foi analisada recorrendo à técnica de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), com microanálise raios-X e o microscópio utilizado foi o JEOL JSM 6301 F. Estas análises foram realizadas no CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto).

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Teste de aplicabilidade das tintas em pó

Em relação ao trabalho anterior [2], foram implementadas algumas alterações com o objectivo de se obter, entre ensaios, um erro relativo,  $Er$  (%), inferior a 5%, ou seja, um método mais robusto. E, assim, validar-se este método de teste.

$$Er = \frac{d}{\mu} \times 100 \text{ (%) (4.1)}$$

As alterações passaram pela construção de um painel de apenas uma concavidade, com um suporte mais robusto que o anterior e de chapas com uma geometria diferente, para uma fixação mais eficaz, destas ao painel. Para estes testes, seleccionou-se um conjunto de tintas em pó: um epóxi poliéster cinzento da CIN, um poliéster branco da CIN; um epóxi poliéster cinzento da concorrência e um poliéster branco da concorrência, dos quais se tinham boas referências. Ainda, a esta selecção se acrescentou um pó com características distintas, designado por pó condutivo 1.



**Figura 16** – Painel e chapas utilizadas neste projecto.

Para se verificar se estas novas alterações surtiam o efeito pretendido utilizou-se os parâmetros fixados no trabalho anterior, mas no novo sistema. Fixou-se, então, o GCU 400 no modo TEC 1 e o potencial da pistola em 85 kV. O modo TEC1 é, geralmente, o mais utilizado e foi o modo seleccionado para as aplicações, ao longo deste trabalho. A pistola e o painel permaneceram estáticos a uma distância de 36,5 cm e cada ensaio teve a duração de 30 segundos.

Os resultados obtidos foram satisfatórios, uma vez que se notou um erro relativo bastante baixo. No entanto, como se realizaram apenas dois ensaios para cada produto, não foi conclusivo quanto à reprodutibilidade do método. Os resultados destes ensaios estão apresentados na tabela 2, no anexo 4.

Prosseguiu-se com os ensaios e testaram-se seis produtos, que embora partilhassem a mesma composição química, possuíam combinações diferentes de agentes de facilitação de escoamento (*free flow*). Os resultados obtidos nestes ensaios encontram-se na tabela 3, no anexo 4.

Aqui, verificou-se um aumento do erro relativo, mas também pouco se pôde concluir, pois para o terceiro ensaio foi necessário substituir o bico da pistola, uma vez, que o primeiro bico usado foi danificado. Este bico de substituição provisório apresentava também alguns danos que introduziam variabilidade na aplicação.



**Figura 17** – Bico da pistola, comum a todos os ensaios.

Depois de vários ensaios, com o bico provisório, inclusive com operadores diferentes, todos sem sucesso, foram detectados parâmetros que não estavam devidamente controlados, que poderiam estar a afectar a reprodutibilidade. Parâmetros que podiam estar, a afectar os resultados:

✓ As chapas utilizadas nos ensaios apresentavam algum empenamento, embora se tentasse ao máximo neutralizar este problema. Este empenamento devia-se ao facto de estas chapas serem cortadas a guilhotina, ou seja, sujeitas ao efeito de torção durante o corte. Este empenamento durante a aplicação podia afectar o campo eléctrico. Pois, após cada aplicação verificava-se a deposição de massa na parte posterior das chapas, em que o grau de deposição variava de acordo com o grau de empenamento das chapas.

✓ O facto de o braço de apoio da pistola não estar numa posição única, podendo oscilar com alguma regularidade, não era possível garantir, que a posição entre ensaios fosse sempre a mesma e que durante os próprios ensaios não houvessem pequenas oscilações horizontais;

✓ A distância entre a pistola e o painel poderia ser optimizada, uma vez que é recomendada uma distância entre 20 e 30 cm [31];

✓ Posição do deflector;

✓ A aspiração da cabine que podia não ser constante;

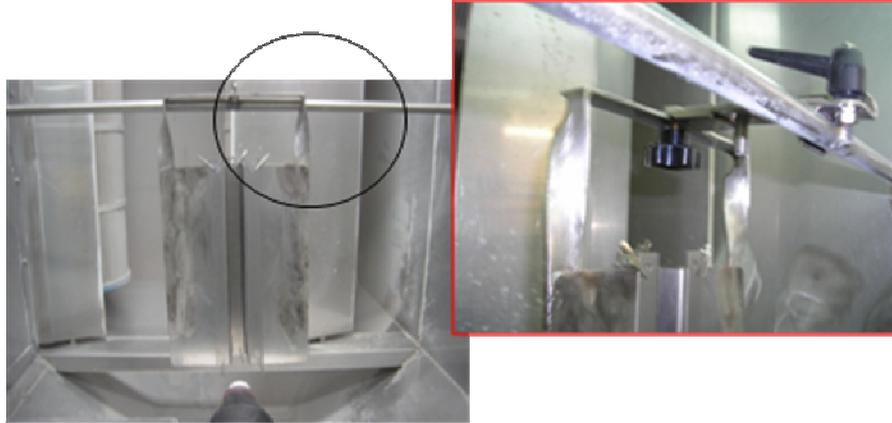
✓ A temperatura ambiente e a humidade relativa podiam estar a influenciar o desempenho de uma tinta em pó. A temperatura deve estar entre os 20 e 26 °C e a humidade relativa deve estar entre os 47 e os 55 % [31].

✓ A balança utilizada possuía apenas uma sensibilidade de duas casas decimais.

Procedeu-se, então, à fixação do braço de apoio da pistola e criou-se um adaptador para o painel para se diminuir a distância entre a pistola e o painel, sendo a distância encurtada para 29 cm. Devido à diminuição da distância da pistola ao painel, foi necessário reduzir o tempo de aplicação para 20 segundos. Pois verificou-se que, para 30 segundos se dava o fenómeno de *back ionization*, podendo adulterar os resultados, pelo motivo atrás explicado.

Começou-se a registar a temperatura e a humidade relativa para cada ensaio, foi colocada uma marca no deflector, para garantir que era sempre colocado na mesma posição e as pesagens passaram a ser feitas numa balança com uma precisão de três casas decimais. As chapas foram o único ponto onde não se mexeu e a alternativa seria encomendar chapas mais grossas, para não serem sujeitas a torção durante o corte ou chapas cortadas a laser. No entanto, experimentou-se primeiro com estas alterações.

Quanto à aspiração, foram realizados ensaios com a aspiração desligada, verificando-se uma maior variabilidade nos resultados. Por isso, resolveu-se manter a aspiração, até mesmo, porque o pretendido é simular as condições de aplicação convencionais, mas em ambiente laboratorial.



**Figura 18** – Adaptador para o painel, que permitiu regular a distância entre este e a pistola.



**Figura 19** – Fixação do braço de apoio da pistola.

Depois realizou-se uma série de testes alterando a distância entre a pistola e o painel, com a aspiração da cabine de aplicação ligada e desligada, e ainda com um bico de jacto plano. Seguem-se as condições, para as quais se verificou uma maior reprodutibilidade:

- ✓ Distância de 29 cm;
- ✓ Ventilação ligada;
- ✓ Com bico de jacto plano;
- ✓ Tempo de aplicação: 10 segundos.

Com a adaptação do bico de jacto plano verificou-se que, para tempos de aplicação superiores a 10 segundos, se dava o fenómeno de *back ionization*. Para todos estes testes utilizou-se apenas o epóxi poliéster cinzento da CIN.



**Figura 20** – Pistola com o bico de jacto plano adaptado na ponta.

Os resultados da aplicação para os quatro pós em estudo, com as novas condições encontram-se nas tabelas de 4 a 7, no anexo 4.

Estas novas alterações não surtiram o efeito desejado e com a agravante de agora não se verificarem diferenças de aplicabilidade, entre as tintas em pó. Como é possível ser observado, nas tabelas de 4 a 7, em anexo, os valores do  $R_F$  médio entre pós são muito semelhantes.

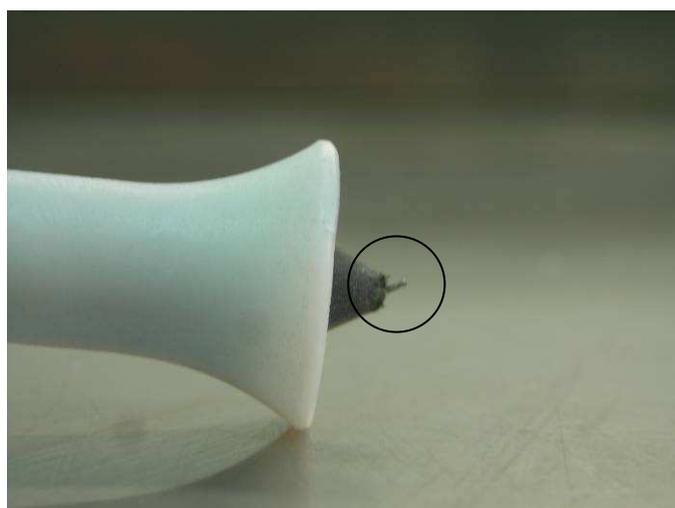
Mantiveram-se as mesmas condições, mas retirou-se o bico de jacto plano e aplicou-se apenas com o bico usado nos ensaios anteriores. Por análise dos resultados da tabela 8, em anexo, verificou-se novamente diferenças no  $R_F$  médio entre as tintas em pó, mas o problema da reprodutibilidade permaneceu.

De forma a verificar se o empenamento tinha, realmente, influência na reprodutibilidade do método, encomendaram-se chapas cortadas a laser, com 2,5 mm de espessura. No entanto, as chapas apresentavam na mesma um ligeiro empenamento e continuou a persistir a variabilidade nos resultados. A espessura das chapas também acabou por se revelar um exagero e um possível responsável da variabilidade obtida.

Com estas chapas, para além de se testarem os quatro pós anteriormente seleccionados, também se testou mais uma tinta em pó. Esta escolha foi feita, em função da suposição deste apresentar uma condutividade/resistividade bastante diferente, das outras tintas em pó. Apresentam-se na tabela 9, em anexo, os valores obtidos para a tinta em pó condutivo 1, uma vez que, nestes ensaios se gastou todo este pó.

Foi feita nova encomenda de chapas cortadas a laser, mas agora com uma espessura de 1,5 mm, com forte recomendação para que as chapas não viessem empenadas.

Realizou-se ensaios para o epóxi poliéster cinzento da CIN, utilizando as chapas isentas de deformações e o problema da variabilidade persistiu, mas neste caso ocorreu um aumento do  $R_F$  ao longo dos ensaios, o que poderia ser do eléctrodo entre ensaios não ser limpo e estar já com alguma carga acumulada. Numa nova série de ensaios começou-se a limpar o eléctrodo, prática que não era comum, mas depois de nestes últimos ensaios se verificar entre ensaios um aumento constante do valor de  $R_F$ , passou-se a realizar essas limpezas. Surgiu novamente o problema da reprodutibilidade, até que ocorreu a possibilidade de ser a posição do eléctrodo, que poderia estar a influenciar os resultados. Como é possível verificar por observação da figura 21, o eléctrodo apresenta um ligeiro desvio, que estando em diferentes posições, poderia conduzir a efeitos diferentes na formação do campo eléctrico. Tendo em atenção que, a posição do eléctrodo permanecia a mesma entre ensaios, foi possível, finalmente obter a reprodutibilidade pretendida. Os resultados obtidos podem ser consultados na tabela 10 e 11, no anexo 4.



**Figura 21** – Eléctrodo da pistola.

Pela análise das tabelas 10 e 11, constatam-se para as diferentes tintas em pó, diferentes valores do  $R_F$ , o que nos permite distinguir as tintas em pó quanto ao seu desempenho, na aplicação. Para além, dos quatro pós seleccionados anteriormente também se aplicou um epóxi poliéster cinzento da CIN com granulometria fina (GF). Este pó foi escolhido, porque apenas difere do epóxi poliéster cinzento da CIN, na granulometria.

O valor do erro para o poliéster branco da concorrência é o que se apresenta, ligeiramente, acima do erro máximo pretendido (5%). Este facto deve-se ao valor do  $R_F$  ser mais

pequeno e ligeiros desvios têm um impacto maior no erro. Por falta de matéria-prima não foi possível fazer mais uma série de ensaios para se obter um erro mais baixo.

**Nota:** Foi feita uma medição adicional: foram realizados ensaios de controlo de caudal, como forma de se constatar que os caudais permaneciam constantes. Os valores dos caudais podem ser consultados na tabela 12, do anexo 4.

## **4.2 Parâmetros de caracterização de uma tinta em pó**

### **4.2.1 Granulometria**

Realizou-se a análise granulométrica, seguindo a norma atrás mencionada, para todos os pós aplicados. Os resultados obtidos para a distribuição do tamanho de partículas podem ser consultados, nas tabelas 13 e 14, do anexo 5.

O diâmetro médio deverá estar entre os 40 – 50  $\mu\text{m}$  e por observação dos resultados só o epóxi poliéster da CIN (GF) é que realmente apresenta um tamanho médio de partículas mais baixo, daí ter sido seleccionado para teste. O poliéster branco da CIN é o que apresenta a distribuição média de partículas mais alta, mas ainda assim dentro de parâmetros.

Ainda, se pode constatar que os dois epóxi poliéster cinzentos da CIN, seleccionados por possuírem a mesma química de reacção, mas granulometrias diferentes, possuem realmente uma diferença bastante acentuada deste parâmetro, o que pode ser um dos indícios do pior desempenho do pó que tem distribuição do tamanho de partículas mais baixo.

### **4.2.2 Fluidização**

De acordo com a norma acima mencionada, procedeu-se à análise dos índices de fluidização para os diferentes pós seleccionados para teste.

Por análise das tabelas 15 e 16, no anexo 5, verifica-se que os índices de fluidização estão todos no patamar de muito bom, uma vez que estão todos acima dos 140. No entanto, as tintas em pó que apresentam um índice de fluidez mais elevado, não são as que possuem o melhor desempenho na aplicação.

Não foi realizada a medição do índice de fluidez da tinta em pó, pó condutivo 1, pela dimensão da amostra.

### 4.2.3 Massa volúmica

Para o cálculo das massas volúmicas só foram realizados dois ensaios por cada pó e só se mediram as massas volúmicas das quatro tintas em pó utilizados para afinar o método e para a tinta em pó condutiva 1, dado que se tratava de uma tinta em pó de composição química diferente. Os valores obtidos são apresentados na tabela 17, em anexo, bem como os valores das massas volúmicas teóricas para os pós da CIN, obtidos pelo software *Project View*. Através da observação da tabela 17, também é possível verificar que o poliéster branco da concorrência possui um valor de massa volúmica muito baixo. Este valor deve-se, provavelmente, a erros de operação, uma vez que se suspeita de que esta tinta em pó possua muito óxido de alumínio e sulfato de bário, agentes que possuem densidades muito altas. O sulfato de bário possui uma densidade de  $4,50 \text{ g/cm}^3$  [32] e o óxido de alumínio uma densidade de  $3,97 \text{ g/cm}^3$  [32] e a resina por si só possui uma densidade próxima de  $1,2 \text{ g/cm}^3$ , logo seria de esperara obtenção de uma massa volúmica superior.

### 4.2.4 Resistividade / Condutividade

No trabalho anterior [2] foi desenvolvido e validado um método de medição de resistividades, utilizando a espectroscopia de impedância electroquímica. Começou-se, então, por efectuar medições de resistividade seguindo este método, para os pós da CIN, utilizados para a validação do *teste de aplicabilidade de tintas em pó*: o poliéster branco; o epóxi poliéster cinzento e o pó condutivo 1 – por ser uma tinta em pó que à partida iria apresentar um valor de resistividade mais baixo, que os outros dois. Prepararam-se pastilhas das diferentes tintas em pó da CIN e realizaram-se medições, com os parâmetros estabelecidos no trabalho anterior. Não se obtiveram diferenças entre estas medições de diferentes amostras de tinta em pó, em pastilha, assim como não se obteve o semi-círculo, no gráfico de Nyquist. Em filme curado verificou-se o mesmo problema, embora os valores obtidos para filme curado fossem diferentes dos valores obtidos para pastilha. É possível observar estes dados na tabela 18, colocada no anexo 5.

Estes ensaios foram realizados para uma gama de frequências de 1 Hz até 100 kHz, uma vez que para o trabalho anterior [2], já tinham sido realizados todos os ensaios para esta gama de frequências.

Na figura II, no anexo 5, encontra-se a representação gráfica do diagrama de Nyquist, para o poliéster branco da CIN e para o pó condutivo 1, ambos em pastilha. É possível verificar-se que não existem, praticamente, diferenças visíveis entre os dois e que não se está perante um semi-círculo no gráfico de Nyquist, uma vez que era o pretendido. A resposta semicircular é

característica do nosso modelo de ajuste, ou seja, de uma resistência em paralelo com uma capacitância.

O diâmetro do semi-círculo dá-nos o valor da resistência  $R_f$ , no entanto é suficiente a obtenção de um quarto de círculo, pois é possível obter o diâmetro do semi-círculo através do Excel, com alguma imprecisão ou através do Z-View com mais precisão. Neste trabalho o valor de  $R_f$  foi sempre obtido com o auxílio do software Z-View.

Para termos a certeza que deveriam apresentar diferenças significativas, a nível de ordens de grandeza, utilizou-se um aparelho de medir resistividades em filme curado, KYORITSU Insulation tester, que a empresa possuía. Embora se tratasse de um aparelho de pouca precisão mediu-se a resistividade em filme curado para o poliéster branco da CIN, para o epóxi poliéster cinzento da CIN e para o pó condutivo 1. Obtiveram-se os seguintes resultados, para o valor da resistência:

$$R_f(\text{Pó condutivo 1}) = 0.018 \text{ M}\Omega = 1,8 \times 10^4 \Omega$$

$$R_f(\text{Epóxi poliéster cinzento da CIN}) = R_f(\text{Poliéster branco da CIN}) =$$

$$= 2000 \text{ M}\Omega = 2,0 \times 10^9 \Omega - \text{é o máximo que o}$$

aparelho consegue medir.

**NOTA:** Os filmes apresentavam espessuras muito semelhantes.

Como se pode verificar para filme curado, com espessuras muito semelhantes, obtiveram-se valores muito diferentes, logo por espectroscopia de impedância electroquímica também se deveriam detectar estas diferenças.

Para garantir que o aparelho de espectroscopia de impedância electroquímica estava a medir correctamente, construiu-se um circuito representativo do modelo utilizado, para ajustar os dados obtidos. Para a construção do circuito colocou-se uma resistência de  $20 \Omega$ , em paralelo com uma capacitância de  $0,82 \mu\text{F}$ .

No diagrama de Nyquist obteve-se um semi-círculo bem definido e pôde-se constatar, por observação do gráfico da figura III, do anexo 5, que o valor do diâmetro correspondia ao valor da resistência utilizada no circuito, ou seja  $20 \Omega$ . Este semi-círculo obteve-se medindo para uma gama de frequências de 1 kHz a 100 kHz. Este intervalo foi escolhido, visto que se tratava da medição de uma resistência pequena.

Por tratamento de dados, utilizando o Z-View, obtiveram-se os valores da resistência e da capacitância com mais precisão e os valores obtidos foram:  $20,03 \Omega$ , com um erro de  $0,998 \%$  e

a capacitância  $8,5262 \times 10^{-7}$  F, com um erro percentual de 1,2241. A figura IV representa o circuito eléctrico construído e respectivo circuito equivalente de ajuste dos nossos dados.

Deu-se continuidade ao trabalho, em que se realizaram as mais diversas experiências com um electrólito e uma solução tampão, para promover um melhor contacto entre o eléctrodo e a amostra. Realizaram-se estes ensaios para várias espessuras de electrólito e diferentes quantidades da solução tampão, para diferentes gamas de frequência. Estas experiências não foram bem sucedidas, visto que tanto o electrólito, como a solução tampão estavam a adulterar os resultados. Ainda se realizaram experiências para um material de condutividade conhecida. O valor de resistividade encontrado para o material de condutividade conhecida, também apresentou uma diferença muito elevada, relativamente ao valor catalogado.

Depois, realizaram-se ensaios, em filme curado, para uma mesma amostra, mas para gamas de frequência diferentes, de forma a encontrar-se a gama de frequências, para a qual, se obteria um semi-círculo, no gráfico de Nyquist. Uma vez, que as nossas tintas em pó apresentavam um valor de resistividade muito elevado, significava que o diâmetro do semi-círculo, que nos dava a resistência, também iria ser bastante grande. Portanto, deslocou-se o intervalo de medição para as baixas frequências. A gama de frequência para a qual se obteve o semi-círculo no gráfico de Nyquist foi: 10 mHz até 1 Hz.

No entanto, quando se ia dar continuidade ao trabalho, para se obter os valores das resistividades das tintas em pó, em estudo, não foi possível, uma vez que o aparelho foi adaptado para um, outro, trabalho. A partir desta fase começou-se a obter resultados diferentes, em dias diferentes, para as mesmas amostras. Devido à falta de tempo não foi possível concluir o estudo das resistividades.

#### 4.2.5 Aquisição de carga

Na medição da aquisição de carga, para além de se descontar os 15 kV de perdas, também só se considerou que 8% do total de iões gerados contribuíam, para carregar as partículas de pó. Segundo [33], durante uma aplicação electrostática só 6 a 10 % dos iões gerados na descarga eléctrica é que contribuem para carregar as partículas de pó, no entanto consideramos um valor médio (8 %). Em anexo, na tabela 19, são apresentados os valores de q/m médio obtidos para os quatro produtos utilizados, para afinar o método e para o pó condutivo 1, pela sua natureza diferente. Em anexo, também estão apresentadas as representações gráficas (figura V a VII) da voltagem e amperagem médias dos três ensaios em função do tempo, assim como a variação do q/m com a voltagem.

De acordo com os resultados obtidos, o p  condutivo 1 foi o que adquiriu mais carga, pois foi o que apresentou maior valor médio de  $q/m$  e o poliéster branco da CIN foi o que apresentou o valor médio mais baixo de  $q/m$ , logo o que adquiriu menos carga. De constatar, que o p  condutivo 1 era o que apresentava uma distribuição de tamanho de partículas mais baixa e o poliéster branco da CIN o que possuía uma distribuição de tamanho de partículas mais elevada. Os resultados obtidos sustentam, assim, a teoria de que a razão carga-massa das partículas é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula.

Quanto   influência deste parâmetro na aplicabilidade pouco se pode inferir, pois seria necessário fixarem-se os outros parâmetros, para perceber melhor a influência deste.

Os valores obtidos são da ordem dos  $10^{-4}$  C/kg, excepto o p  condutivo 1 que   da ordem dos  $10^{-3}$  C/kg, de acordo com [24] estas tintas em p  apresentam um bom comportamento electrostático, sendo, no entanto, o p  condutivo 1 o que apresenta melhor comportamento electrostático.

#### 4.2.6 Morfologia das partículas de tinta em p 

Para a análise da morfologia das tintas em p , efectuaram-se observações de microscopia electrónica de varrimento, com várias ampliações e simultaneamente procedeu-se   microanálise raios-X, que nos deu alguma informação da composição elementar da amostra. As imagens captadas durante esta análise, estão representadas no anexo 5, pelas figuras VIII a XVI e os espectros de microanálise raios-X, estão apresentados no anexo 6. Temos imagens que nos d o a morfologia das partículas e em complemento temos imagens, que nos oferecem a visualização da existência de materiais de diferentes densidades – as zonas mais claras nas imagens obtidas, na microanálise de raios-X, representam compostos de maior densidade e zonas mais escuras a existência de compostos menos densos. Para identificar os compostos predominantes nas zonas de diferentes densidades, marcou-se em todas as amostras uma zona Z1 – zona mais clara e mais densa – e uma zona Z2 – zona mais escura e menos densa, como exemplificado na figura X, do anexo 4. Os espectros obtidos para as diferentes amostras da zona Z1 mostram elevados picos de bário e na zona Z2 os picos predominantes são os do titânio.

Quanto à morfologia das partículas, não se distinguiram diferenç as entre as diferentes tintas em p . Verificou-se para todas as amostras, partículas com diferentes tamanhos e uma distribuição de tamanho de partículas idêntica. Para todas as amostras de tinta em p  analisadas, também se pôde verificar que as partículas apresentavam, todas, uma morfologia irregular. Partículas esféricas vencem melhor as forç as aerodinâmicas, mas são difíceis de obter, pois numa

tinta em pó o granulado é obtido por trituração mecânica, onde não é possível controlar a morfologia final das partículas.

Segue-se uma tabela resumo, com todos os parâmetros medidos, para as diferentes tintas em pó estudadas.

**Tabela 1** – Compilação de todos os parâmetros medidos para as diferentes tintas em pó, em estudo.

<b>Produto</b>	<b>R<sub>F</sub> %</b>	<b>D<sub>50</sub></b>	<b>IF</b>	<b>ρ, g/cm<sup>3</sup></b>	<b>(q/m)<sub>médio</sub>, μC/g</b>
<b>Epóxi poliéster cinzento da CIN</b>	14,309	38,10	172	1,4068	0,826
<b>Epóxi poliéster cinzento da concorrência</b>	12,296	37,15	165	1,3979	0,859
<b>Poliéster branco da CIN</b>	14,197	47,57	175	1,6010	0,758
<b>Poliéster branco da concorrência</b>	8,610	38,49	205	1,2126	0,855
<b>Pó condutivo 1</b>	8,714	30,88	-	1,0292	1,076
<b>Epóxi poliéster cinzento da CIN (GF)</b>	12,509	22,71	-	-	-

## 5 Conclusões

O presente trabalho teve como principal objectivo a validação de um teste de aplicabilidade de tintas em pó, com a possibilidade de se poderem distinguir diferentes tintas e desta forma realizar testes comparativos entre tintas da CIN e da concorrência.

Caracterizaram-se cinco tintas em pó, seleccionando-se um conjunto de parâmetros que influenciam a aplicabilidade: granulometria, fluidização, massa volúmica, resistividade/condutividade, aquisição de carga e morfologia das partículas.

Foram seleccionadas duas tintas em pó da CIN, – um poliéster branco e um epóxi poliéster cinzento – assim como um poliéster branco e um epóxi poliéster cinzento da concorrência, para que se estabelecessem comparações entre produtos semelhantes. O poliéster branco da CIN e o epóxi poliéster cinzento da CIN foram os que apresentaram melhor aplicabilidade, pois com estas tintas em pó conseguiu-se obter uma massa depositada na concavidade, superior ao das outras tintas em pó – maior valor de  $R_F$ . O poliéster branco da CIN era o que possuía um diâmetro médio e densidade maiores, e também, um dos que apresentou um valor de fluidização mais elevado. No entanto, de acordo com o método utilizado, era o que possuía o valor mais baixo da razão carga-massa. O poliéster branco da concorrência foi o que obteve pior aplicabilidade – valor de  $R_F$  mais baixo – e diâmetro médio de partículas inferior ao da CIN. Era também o que possuía uma razão média de carga-massa superior ao da CIN, o maior índice de fluidez e a maior concentração superficial de óxido de alumínio. O epóxi poliéster cinzento da CIN apresentou uma aplicabilidade ligeiramente melhor que o epóxi poliéster da concorrência. Estes possuíam granulometrias e densidades muito semelhantes, embora o da concorrência apresentasse um valor de índice de fluidez mais baixo. O epóxi poliéster da concorrência apresentou uma razão média de carga-massa muito semelhante ao da CIN. Ainda se procedeu à aplicação, para posterior comparação, do epóxi poliéster cinzento da CIN, com uma granulometria muito baixa. Obteve-se um pior desempenho na aplicação que parece confirmar que um diâmetro de partículas muito baixo prejudica a aplicabilidade.

Para a tinta em pó, pó condutivo 1, com maior condutividade eléctrica (poliéster preto da CIN), obteve-se um valor de  $R_F$  baixo, apesar de ser a tinta que possuía um valor médio da razão carga-massa maior, o menor diâmetro médio de partículas e a menor densidade. Não foi possível medir o índice de fluidez desta tinta em pó, por falta de matéria-prima. O mau desempenho desta tinta dever-se-á provavelmente ao baixo valor do diâmetro médio das partículas e ao baixo valor da densidade.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objectivos Realizados

A presente tese teve como objectivo a validação de um método de ensaio de aplicabilidade de tintas em pó, desenvolvido no trabalho anterior, de forma a compreender o efeito da Gaiola de Faraday e a distinção de produtos da CIN de produtos da concorrência. O objectivo principal – estudo e optimização das tintas em pó – deste trabalho não foi totalmente atingido, pois apenas se efectuou o estudo das tintas em pó, por selecção de um conjunto de características que afectam o seu desempenho, na aplicação.

A tentativa de optimização das tintas em pó não foi conseguida por falta de tempo.

### 6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Para a realização deste trabalho foi necessário construir um painel de aço-inoxidável e de encomendar, por várias vezes, tiras em aço, o que atrasou um pouco o trabalho. Além disso, para se conseguir validar o método foram necessárias várias experiências, a implementação de várias alterações, que muitas vezes não foram as mais correctas, conduzindo a resultados pouco favoráveis. No entanto, estas tentativas foram importantes para compreender quais as condições ideais para se obter a reprodutibilidade desejada.

Para a medição da resistividade para além de não se ter conseguido obter resultados conclusivos, foi dispensado bastante tempo na tentativa de também validar este método, para ser um método fiável de medição de resistividades de tintas em pó.

As medições da massa volúmica também levaram a alguns atrasos, pois trata-se de um método bastante moroso.

A tentativa e impasse de criar uma instalação para medição da capacidade de uma tinta adquirir carga, também conduziu a alguns atrasos.

Como trabalho futuro sugere-se: a utilização deste método para futuros testes; a utilização de um outro sistema, mais fiável, para medição das resistividades e aí sim comparar entre pastilha e filme curado, para se verificar se existe alguma relação e criação de uma instalação para medição da capacidade de uma tinta adquirir carga, em função do tamanho das partícula de pó.

### **6.3 Apreciação final**

A obtenção de reprodutibilidade para o método de aplicação em estudo, será vantajoso para a empresa, pois passa a dispor de um método suficientemente robusto, que permite comparar diferentes tintas em pó.

Este trabalho foi muito estimulante, visto tratar-se de um tema bastante rico em diferentes conceitos, contribuindo para a compreensão e aquisição de novos conhecimentos.

Tratou-se de uma experiência ainda mais enriquecedora, uma vez que se tratou do primeiro contacto com a indústria.

## Referências

1. *Coating Methods, Powder Technology*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*.
2. Magalhães, A.I., *Estudo da deposição da tinta em pó em superfícies côncavas profundas*, in *Departamento de Engenharia Química*. 2008, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
3. <http://tintasempo.blogspot.com/2007/09/histria-origem.html>.
4. Care, M.P., *Powder Coating compositions*. 2003.
5. Lange, P.G.d., *Powder Coatings Chemistry and Technology*. 2004: Vincentz.
6. <http://www.apftv.pt/asp/composicao.asp>.
7. Farrell, R. *Powder Coatings*. Akzo Nobel; Interpon Powder Coatings.
8. <http://www.isolucks.com.br/aplicacao.html>
9. GEMA, I. (2002) *Electrostatic Powder Coatings*.
10. Lam, T., *Numerical simulation of corona-charging powder coating system*, in *Department of Electrical and Computer Engineering*. 1998, The University of Western Ontario.
11. *Electrostatic Powder Coating Solution*, Sames, Editor.
12. *Electrostatic Phenomena in Powder Coating*.
13. <http://www.juliantrubin.com/bigten/faradaycageexperiments.html>.
14. Steven R. Kline, J. (2007) *Breaking Through The Faraday Cage*.
15. Hui, Z.J.Z., *Fluidization Additives to Fine Powders*. 2004.
16. Stotzel, H., et al., *Adhesion measurements for electrostatic powder coatings*. *Journal of Electrostatics*, 1997. **40-1**: p. 253-258.
17. M.Lackowski, A.J., A.Krupa, *Current-voltage characteristics of alternating electric field charger*. *Journal of Electrostatics*, 2003.
18. Colver, G.M., *Electrostatic Measurements*, Knoel, Editor.
19. Xiangbo Meng, H.Z.a.J.Z., *The characteristics of particle charging and deposition during powder coating processes with coarse powder*. *Journal of Physics: Applied Physics*, 2008.
20. Kalenderli, H.Y.a.O., *Computation of corona inception voltage by the charge simulation method*. 2003.
21. Toljic N., A.K., Castle G., *Determination of Particle Charge to Mass Ratio Distribution in Electrostatic Applications: A Brief Review*, in *Proc. ESA Annual Meeting on Electrostatics 2008*. 2008.
22. Dastoori, K.M., B. Chye, M., *Adhesion measurements for electrostatic powder coatings using a vertical drop test rig and LabVIEW software*. *Journal of Electrostatics*, 2005. **63**(6-10): p. 551-557.
23. Shah U., Z.C., Zhu J., *Comparison of electrostatic fine powder coating and coarse powder coating by numerical simulations*. *Journal of Electrostatics*, 2006. **64**.
24. Hughes, J.F., *Electrostatic Powder Coating*, ed. R.S. Press. 1984.
25. *Aerosil and Aeroxide Fumed metal oxides for powder coatings*. Evonik Industries.
26. M K Mazumder, D.L.W., R A Sims, J R Mountain, H Chen, P Pettit and T Chaser, *Influence of Powder Properties on the Performance of Electrostatic Coating Process*. *Journal of Electrostatics*, 1997. **40-41**.

27. A F Baldissera, D.B.F., C A Ferreira, *Utilização da técnica de espectroscopia de Impedância eletroquímica para avaliar o desempenho de revestimentos à base de borracha clorada contendo PAni como pigmento anticorrosivo*  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
28. Paulo Rogério C. da Silva, J.S., Alexandre Urbano, *Princípios básicos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica*, in *Departamento de Física*, Universidade Estadual de Londrina
29. O'Hayne, R., Cha, S., Colella, W., Prinz, F., *Fuel Cells Fundamentals* Wiley, 2006: p. 201-220.
30. Jean-Baptiste Jorcin, M.E.O., Nadine Pébère, Bernard Tribollet, *CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**: p. 1473–1479.
31. Kreeger, K. *Application Variables for Powder Coating Systems*
32. <http://en.wikipedia.org/wiki/>.
33. al., B.e., *The Effect of Ring Electrodes Attachment to a Corona Gun on Control of Free Ion Concentration and Back Corona for Improving Powder Paint Appearance*. *IEEE Transactions on Industry Applications* 2003. **39**.

## Anexo 1 Teste de aplicabilidade das tintas em pó

Método utilizado para testar o efeito da gaiola de Faraday na aplicação, permitindo quantificar o desempenho da tinta.

Para o método de ensaio utilizaram-se:

- ✓ Painel em aço-inoxidável, 30 x 21 cm, com uma concavidade central ao longo de todo o painel, 4.5 x 2 x 30 cm, com um suporte incorporado;
- ✓ Tiras em aço 2 x 30 cm;
- ✓ Braço de apoio para a pistola;
- ✓ Estufa;
- ✓ Cronómetro;
- ✓ Higroscópio;
- ✓ Termómetro;
- ✓ Pistola electrostática.

Fixou-se para 29 cm a distância da pistola ao painel.

A técnica utilizada envolveu os seguintes passos:

- ✓ Funcionamento do aparelho GCU 400, em modo TEC1, com fixação do valor da voltagem para 85 kV;
- ✓ Controlo do caudal de pó;
- ✓ Controlo das condições ambientais: temperatura e humidade relativa (%);
- ✓ Limpeza das chapas e posterior pesagem;
- ✓ Pendurar o painel no suporte, no interior da cabine e colocar as tiras nas suas respectivas posições;
- ✓ Colocar as garras de crocodilo e fixar as tiras ao painel;
- ✓ Fixar o braço de apoio da pistola e posterior colocação da mesma;
- ✓ Verificar se o deflector e o eléctrodo estão na posição estipulada;

- ✓ Aplicar o pão na peça durante 20 segundos;
- ✓ Colocar as tiras na estufa, para curar a tinta;
- ✓ Por fim, pesar novamente as tiras.

## Anexo 2 Manual de utilização do software

### Metodologia experimental

As medições da espectroscopia de impedância electroquímica foram realizados com um potenciostato Zahner, modelo IM6ex. Os dados de impedância foram medidos em potencial de circuito aberto, com controlo potenciostático, numa gama de frequência de 10 mHz a 10 Hz. Utilizou-se uma amplitude de perturbação sinusoidal de 10 mV AC.

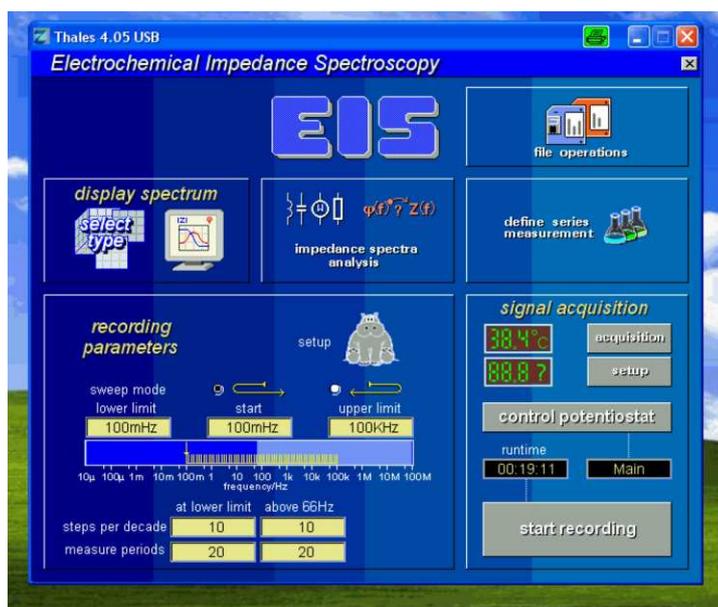
A área de contacto entre a amostra e o eléctrodo é de 19,63 cm<sup>2</sup>.

### Manual de utilização

A realização da técnica de espectroscopia de impedância electroquímica pode ser descrita da seguinte forma:

- Ligar o espectrómetro de impedância e deixar na posição *stop*;
- Ligar o computador;
- Esperar 1 minuto para calibração do aparelho;
- Aceder ao programa *Thales* no computador;
- Clicar no menu *EIS*;
- Ligar a posição *Go* no espectrómetro de impedância;
- No menu apresentado na figura seguinte definir o intervalo de frequência para o qual se vai realizar as medições;
- Depois clicar em “control potentiostat”;
- Seleccionar “galvanostat” e “off” e deixar que o valor da voltagem estabilize;
- Registrar este valor;
- Seleccionar “potentiostat” e carregar em “voltage” para colocar o valor registado atrás;
- Validar e voltar ao “potentiostat” e colocar “on”;
- Colocar 10 mV na amplitude;
- Voltar ao menu *EIS*;

- Carregar em “Start recording” e começa a traçar o diagrama.



**Figura I** – Parâmetros a definir no programa (adaptado de [2]).

Para guardar os ficheiros devem seguir-se os seguintes passos:

- Export ASCII list → Data list → copy list to clipboard;
- Export ASCII list → Data list → pass list to editor;
- Text list → yes;
- ZEDIT → File → Export as;
- Atribuir nome ao ficheiro e escolher directório onde se pretende gravar.

Cada ensaio, para a gama de frequência escolhida demora em média 30 minutos.

## Anexo 3 Aquisição de Carga

**Para a obtenção do caudal mássico,  $m$ , em (g/s):**

- ✓ Pesar uma amostra de tinta em pó e colocar no depósito da pistola;
- ✓ Aplicar durante 20 segundos;
- ✓ Pesar a massa de tinta em pó restante, no depósito;
- ✓ Da diferença entre a massa inicial e final no depósito resulta a massa gasta durante os 20 segundos;
- ✓ A razão entre a massa a gasta e o tempo de aplicação dá o caudal mássico em g/s;

**Para a obtenção da carga,  $q$ , em (C/s):**

- ✓ Filmar o mostrador do GCU 400 durante os 20 segundos de aplicação;
- ✓ Posteriormente, por consulta destas filmagens, registar segundo a segundo a voltagem e a amperagem;

**A razão entre estes dá-nos o  $q/m$ , em (C/g):**

$$\frac{q}{m} = \frac{C/s}{g/s} = \frac{C}{g} \quad (\text{A.3})$$

## Anexo 4 Resultados obtidos para o teste de aplicabilidade

Tabela 2 – Resultados dos primeiros ensaios da aplicação de tintas em pó.

Produto	Ensaio	$m_{dep1}$ (g)	$m_{dep2}$ (g)	$m_{dep3}$ (g)	$R_F$ (%)	Er %
E/P_1 cinzento GN	1	0,11	1,06	0,89	11,28	6,7
	2	0,12	1,19	1,15	10,26	
<b>10,77±0,73</b>						
E/P_1 cinzento GF	1	0,09	0,99	0,88	9,63	16,1
	2	0,13	1,20	0,95	12,09	
<b>10,86±1,74</b>						
E/P cinzento concorrência	1	0,15	1,20	0,82	14,85	3,9
	2	0,19	1,28	1,14	15,70	
<b>15,28±0,60</b>						
E/P_2 cinzento/Ad_A (A.F.)	1	0,08	0,73	0,49	13,11	7,2
	2	0,09	0,92	0,60	11,84	
<b>12,48±0,90</b>						
E/P_2 cinzento/Ad_A (N.F.)	1	0,11	0,93	0,74	13,17	4,2
	2	0,13	1,00	0,86	13,98	
<b>13,58±0,57</b>						
E/P_2 cinzento/Ad_B	1	0,09	0,88	0,79	10,78	5,9
	2	0,11	1,09	1,13	9,91	
<b>10,34±0,61</b>						
Poliéster branco GF	1	0,15	1,21	1,24	12,24	3,7
	2	0,16	1,25	1,23	12,90	
<b>12,57±0,47</b>						

**Tabela 3** – Resultados da aplicação de um poliéster branco da CIN, com diferentes combinações de agentes *free flow*.

Produto	Ensaio	m <sub>dep1</sub> (g)	m <sub>dep2</sub> (g)	m <sub>dep3</sub> (g)	R <sub>F</sub> (%)	Er %
<b>Poliéster branco/comb1</b>	1	0,13	1,34	1,31	9,81	10,0
	2	0,14	1,23	1,12	11,91	
	3	0,10	1,14	0,94	9,62	
	4	0,10	1,10	0,80	10,53	
<b>10,47±1,04</b>						
<b>Poliéster branco/comb2</b>	1	0,10	1,13	0,95	9,62	7,2
	2	0,10	1,03	0,78	11,05	
	3	0,10	1,09	0,90	10,05	
<b>10,24±0,74</b>						
<b>Poliéster branco/comb3</b>	1	0,14	1,38	1,39	10,11	13,9
	2	0,20	1,70	1,49	12,54	
	3	0,07	0,84	0,59	9,79	
<b>10,81±1,50</b>						
<b>Poliéster branco/comb4</b>	1	0,11	1,32	1,01	9,44	21,7
	2	0,17	1,55	1,07	12,98	
	3	0,09	1,15	0,90	8,78	
<b>10,40±2,26</b>						
<b>Poliéster branco/comb5</b>	1	0,12	1,32	1,07	10,04	10,6
	2	0,14	1,34	1,05	11,72	
	3	0,15	1,39	1,03	12,40	
<b>11,38±1,21</b>						
<b>Poliéster branco/comb6</b>	1	0,16	1,49	1,37	11,19	7,7
	2	0,11	1,13	0,99	10,38	
	3	0,08	0,92	0,75	9,58	
<b>10,38±0,80</b>						

**Tabela 4** – Resultados da aplicação para o epóxi poliéster cinzento da CIN, com bico de jacto plano.

Ensaio	$m_{dep1}$	$m_{dep2}$	$m_{dep3}$	$R_F$ %	Er %
1	0,092	0,851	0,817	11,031	
2	0,169	1,091	0,854	17,378	
3	0,135	0,915	0,903	14,851	16,2
4	0,140	1,302	0,748	13,659	
5	0,131	0,957	0,753	15,322	
<b><u>14,448±2,335</u></b>					

**Tabela 5** – Resultados da aplicação para o epóxi poliéster cinzento da concorrência, com bico de jacto plano.

Ensaio	$m_{dep1}$	$m_{dep2}$	$m_{dep3}$	$R_F$ %	Er %
1	0,117	0,848	0,948	13,029	
2	0,130	0,860	0,865	15,072	
3	0,158	0,775	0,891	18,968	16,3
4	0,123	0,823	0,850	14,704	
5	0,101	0,780	0,776	12,982	
<b><u>14,951±2,438</u></b>					

**Tabela 6** – Resultados da aplicação para o poliéster branco da CIN, com bico de jacto plano.

Ensaio	$m_{dep1}$	$m_{dep2}$	$m_{dep3}$	$R_F$ %	Er %
1	0,107	0,946	0,979	11,117	
2	0,135	1,071	0,947	13,380	
3	0,143	0,969	1,086	13,917	9,4
4	0,167	1,205	1,143	14,225	
5	0,145	1,066	1,045	13,738	
<b><u>13,275±1,245</u></b>					

**Tabela 7** – Resultados da aplicação para o poliéster branco da concorrência, com bico de jacto plano.

Ensaio	$m_{dep1}$	$m_{dep2}$	$m_{dep3}$	$R_F$ %	Er %
1	0,112	0,798	0,890	13,270	
2	0,142	0,974	1,019	14,250	
3	0,121	0,936	0,980	12,630	7,7
4	0,121	0,789	0,853	14,738	
5	0,132	0,826	0,895	15,340	
<b><u>14,250±1,095</u></b>					

**Tabela 8** – Resultados da aplicação de quatro tintas em pó diferentes.

Produto	Ensaio	$m_{dep1}$	$m_{dep2}$	$m_{dep3}$	$R_F$ %	Er %
Epóxi poliéster cinzento CIN	1	0,024	0,357	0,307	7,229	
	2	0,065	0,673	0,541	10,708	23,7
	3	0,073	0,711	0,538	11,689	
<b><u>9,876±2,344</u></b>						
Epóxi poliéster cinzento da concorrência	1	0,060	0,673	0,471	10,490	
	2	0,092	0,861	0,774	11,254	4,9
	3	0,089	0,872	0,671	11,536	
<b><u>11,093±0,541</u></b>						
Poliéster branco da CIN	1	0,038	0,434	0,384	9,291	
	2	0,027	0,388	0,342	7,397	19,2
	3	0,054	0,538	0,450	10,931	
<b><u>9,206±1,768</u></b>						
Poliéster branco da concorrência	1	0,031	0,425	0,279	8,807	
	2	0,035	0,605	0,415	6,863	15,6
	3	0,028	0,501	0,333	6,715	
<b><u>7,461±1,168</u></b>						

**Tabela 9** – Resultados da aplicação do pó condutivo 1.

Produto	Ensaio	m <sub>dep1</sub>	m <sub>dep2</sub>	m <sub>dep3</sub>	R <sub>F</sub> %	Er %
Pó Condutivo 1	1	0,096	1,259	0,923	8,799	2,6
	2	0,079	1,101	0,761	8,485	
	3	0,092	1,194	0,853	8,989	
	4	0,072	0,940	0,738	8,582	
					<b>8,714±0,225</b>	

**Tabela 10** – Resultados da aplicação para os epóxi poliéster cinzento da CIN e da concorrência.

Produto	Ensaio	m <sub>dep1</sub>	m <sub>dep2</sub>	m <sub>dep3</sub>	R <sub>F</sub> %	Er %
Epóxi poliéster cinzento CIN	1	0,168	1,315	1,127	13,759	4,8
	2	0,207	1,508	1,174	15,436	
	3	0,206	1,649	1,321	13,872	
	4	0,201	1,431	1,339	14,513	
	5	0,159	1,319	0,958	13,966	
					<b>14,309±0,693</b>	
Epóxi poliéster cinzento da concorrência	1	0,155	1,350	1,224	12,044	1,9
	2	0,147	1,229	1,150	12,358	
	3	0,146	1,376	1,040	12,086	
	4	0,164	1,443	1,205	12,387	
	5	0,158	1,405	1,102	12,605	
					<b>12,296±0,232</b>	
Epóxi poliéster cinzento CIN (GF)	1	0,182	1,542	1,209	13,232	3,3
	2	0,164	1,535	1,162	12,162	
	3	0,149	1,216	1,177	12,453	
	4	0,122	1,027	0,947	12,361	
	5	0,123	1,050	0,944	12,337	
					<b>12,509±0,418</b>	

**Tabela 11** – Resultados da aplicação para os poliéster branco da CIN e da concorrência.

Produto	Ensaio	m <sub>dep1</sub>	m <sub>dep2</sub>	m <sub>dep3</sub>	R <sub>F</sub> %	Er %
<b>Poliéster branco da CIN</b>	1	0,208	1,611	1,242	14,581	
	2	0,222	1,644	1,378	14,692	
	3	0,196	1,545	1,172	14,428	4,2
	4	0,187	1,340	1,318	14,071	
	5	0,159	1,325	1,082	13,211	
<b>14,197±0,599</b>						
<b>Poliéster branco da concorrência</b>	1	0,097	1,400	0,953	8,245	
	2	0,097	1,158	0,910	9,381	
	3	0,091	1,317	0,882	8,276	8,5
	4	0,088	1,396	0,896	7,679	
<b>8,395±0,712</b>						

**Tabela 12** – Resultados dos caudais para cinco pós distintos.

Produto	PC1	Epóxi Poliéster cinzento da CIN	Epóxi Poliéster cinzento da concorrência	Poliéster branco da CIN	Poliéster branco da concorrência
	2,325	2,060	2,030	2,260	2,245
<b>Q (g/s)</b>	2,375	2,055	2,065	2,275	2,220
	2,380	2,065	2,035	2,210	2,320
<b>Média</b>	<b>2,360</b>	<b>2,060</b>	<b>2,043</b>	<b>2,248</b>	<b>2,262</b>

## Anexo 5 Resultados obtidos para os parâmetros de caracterização

### Granulometria

**Tabela 13** – Resultados obtidos para a distribuição do tamanho de partículas para o poliéster branco da CIN, com diferentes combinações de agentes *free flow*.

Produto	% em volume		% em volume
	$D \leq 10,48 \text{ mm}$	$D_{50}$	
Poliéster branco/comb1	7,30	40,32	100
Poliéster branco/comb2	7,02	40,69	100
Poliéster branco/comb3	7,03	41,56	100
Poliéster branco/comb4	7,45	40,58	99,85
Poliéster branco/comb5	7,87	39,17	100
Poliéster branco/comb6	7,36	40,77	100

**Tabela 14** – Resultados obtidos para a distribuição do tamanho de partículas para os restantes pós escolhidos para testar.

<b>Produto</b>	<b>% em volume D ≤ 10,48 mm</b>	<b>D<sub>50</sub></b>	<b>% em volume D ≤ 103,58 mm</b>
<b>Epóxi poliéster cinzento da CIN</b>	10,80	38,10	97,46
<b>Epóxi poliéster cinzento da concorrência</b>	8,48	37,15	100
<b>Epóxi poliéster cinzento da CIN (GF)</b>	19,05	22,71	99,31
<b>Poliéster branco da CIN</b>	6,48	47,57	93,25
<b>Poliéster Branco da Concorrência</b>	7,55	38,49	98,48
<b>PC1 da CIN</b>	14,16	30,88	95,59
<b>E/P 2 cinzento/Ad A (A.F.)</b>	9,77	40,03	97,69
<b>E/P 2 cinzento/Ad A (N.F.)</b>	10,73	37,94	97,73
<b>E/P 2 cinzento/Ad B</b>	10,36	38,69	97,14

## Fluidização

**Tabela 15** – Resultados do índice de fluidização obtidos para o poliéster branco da CIN, com diferentes combinações de agentes *free flow*.

<b>Tinta em pó</b>	<b>h<sub>1</sub></b>	<b>h<sub>0</sub></b>	<b>m, g</b>	<b>IF</b>
<b>Poliéster branco/comb1</b>	7,5	4,6	106,0	173
<b>Poliéster branco/comb2</b>	7,6	4,6	120,3	199
<b>Poliéster branco/comb3</b>	7,5	4,8	108,5	170
<b>Poliéster branco/comb4</b>	7,5	4,7	117,6	188
<b>Poliéster branco/comb5</b>	7,5	4,7	116,6	186
<b>Poliéster branco/comb6</b>	7,6	4,5	122,1	206

**Tabela 16** – Resultados do índice de fluidização obtidos para as várias tintas em pó testadas.

<b>Tinta em pó</b>	<b><math>h_1</math>, cm</b>	<b><math>h_0</math>, cm</b>	<b>m, g</b>	<b>IF</b>
<b>Epóxi poliéster cinzento da CIN</b>	7,2	4,7	112,2	172
<b>Epóxi poliéster cinzento da concorrência</b>	7,3	4,8	108,8	165
<b>Poliéster branco da CIN</b>	7,2	4,5	109,3	175
<b>Poliéster Branco da Concorrência</b>	8,5	4,8	115,6	205
<b>E/P 2 cinzento/Ad A (A.F.)</b>	6,8	4,8	107,6	152
<b>E/P 2 cinzento/Ad A (N.F.)</b>	7,5	4,8	100,7	157
<b>E/P 2 cinzento/Ad B</b>	7,5	4,7	108,2	173

## Massa Volúmica

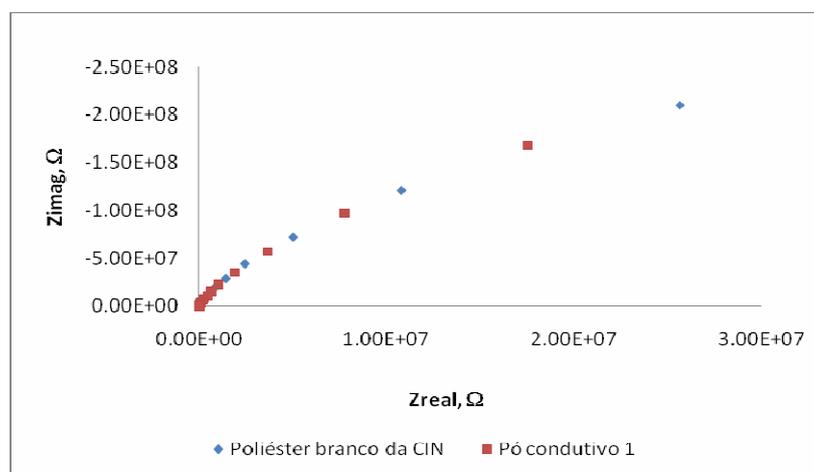
**Tabela 17** – Massas volúmicas calculadas para as cinco tintas em pó em estudo.

<b>Produto</b>	<b>Ensaio</b>	<b><math>\rho</math>, g/cm<sup>3</sup></b>	<b><math>\rho_{\text{médio}}</math>, g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Desvio- Padrão</b>	<b><math>\rho_{\text{teórico}}</math>, g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Desvio, %</b>
<b>Epóxi poliéster cinzento da CIN</b>	<b>1</b>	1,4077	1,4068	0,0013	1,687	16,6
	<b>2</b>	1,4059				
<b>Epóxi poliéster cinzento da concorrência</b>	<b>1</b>	1,3976	1,3979	0,0005		
	<b>2</b>	1,3983				
<b>Poliéster branco da CIN</b>	<b>1</b>	1,5980	1,6010	0,0042	1,704	6,0
	<b>2</b>	1,6040				
<b>Poliéster Branco da Concorrência</b>	<b>1</b>	1,2138	1,2126	0,0017		
	<b>2</b>	1,2113				
<b>Pó condutivo 1</b>	<b>1</b>	1,0239	1,0292	0,0076	1,216	15,4
	<b>2</b>	1,0346				

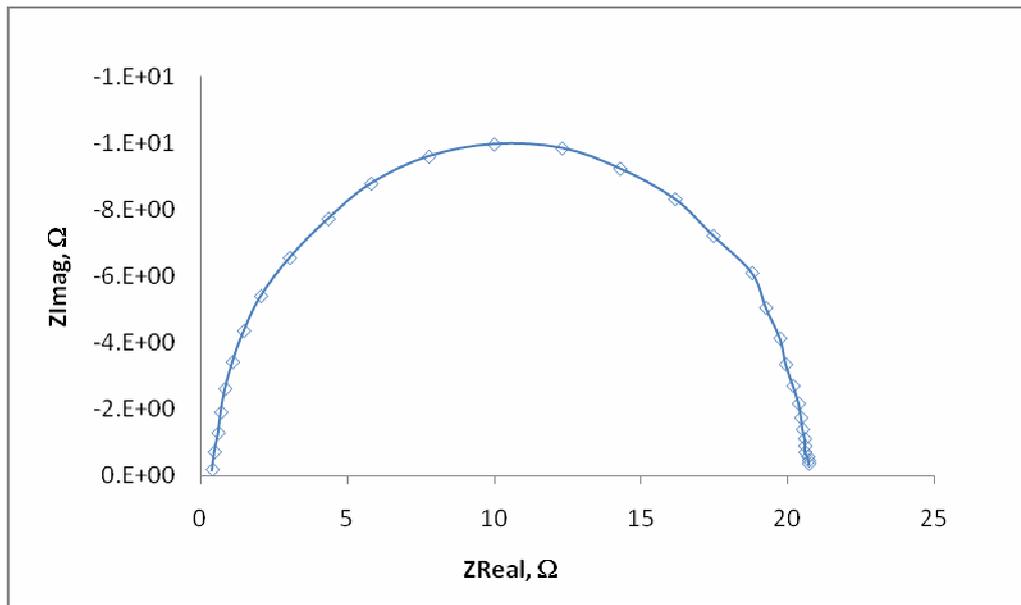
## Resistividade

**Tabela 18** – Primeiros valores obtidos para a resistividade em pastilha e em filme curado.

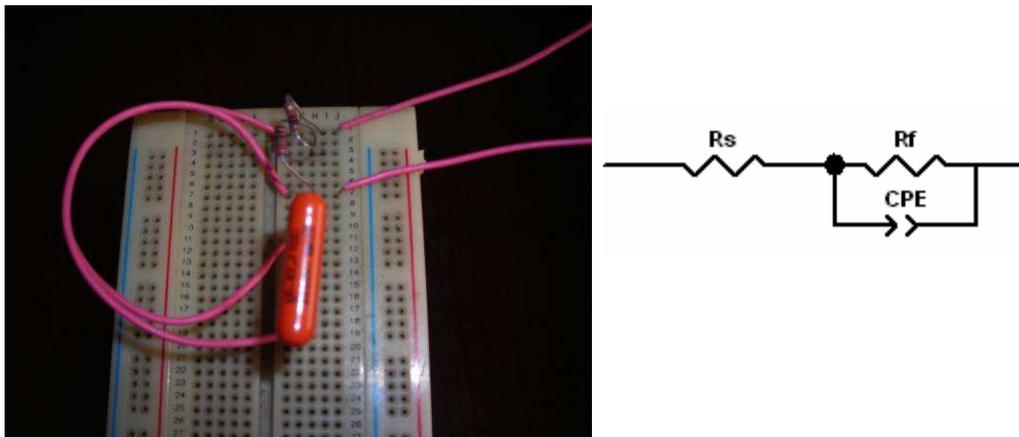
Produto	Tipo	$R_f$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega^{-1}.cm$ )	Resistividade ( $\Omega.cm$ )
Poliéster branco da CIN		1,80E+09	1,81E-13	5,53E+12
Epóxi poliéster cinzento da CIN	Filme curado	2,33E+09	2,10E-13	4,75E+12
P� condutivo 1		1,77E+09	2,17E-13	4,60E+12
Poliéster branco da CIN	Pastilha	1,82E+09	5,60E-12	1,79E+11
P� condutivo 1		1,78E+09	8,59E-12	1,16E+11



**Figura II** – Diagrama de Nyquist para comparação entre o poliéster branco da CIN e o p  condutivo 1, em pastilha.



**Figura III** – Diagrama de Nyquist para o circuito construído.

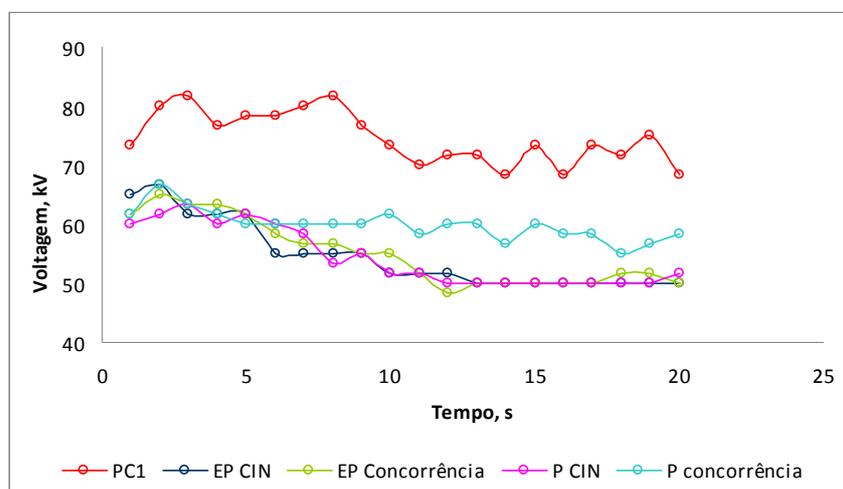


**Figura IV** – Imagem do circuito utilizado para verificação do aparelho de espectroscopia de impedância electroquímica. Circuito com uma resistência em paralelo com uma capacitância.

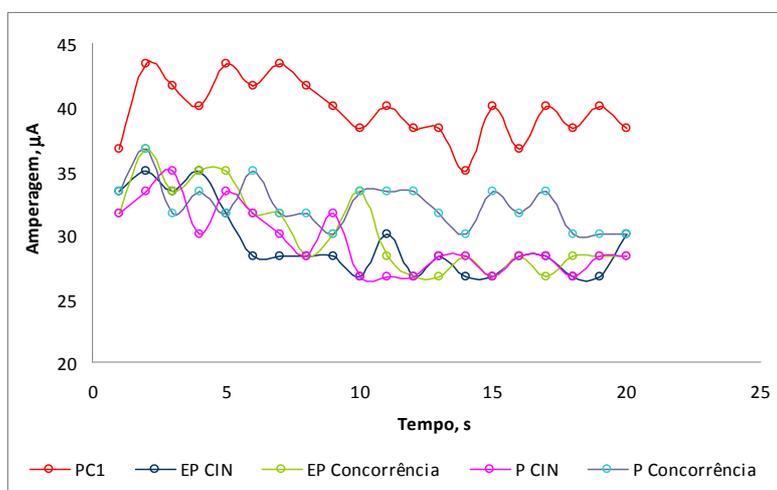
## Aquisição de carga

**Tabela 19** – Valores da razão carga-massa para cinco tintas em pó distintas, bem como os valores médios da voltagem e amperagem à saída da pistola.

Produto	Vmédia, kV	Amédia, $\mu\text{A}$	(q/m)médio, $\mu\text{C/g}$
Epóxi poliéster cinzento da CIN	40	21	0,826
Epóxi poliéster cinzento da concorrência	40	22	0,859
Poliéster branco da CIN	39	21	0,758
Poliéster branco da concorrência	45	24	0,855
Pó condutivo 1	60	32	1,076



**Figura V** – Representação gráfica da voltagem alimentada à pistola em função do tempo.



**Figura VI** – Representação gráfica da amperagem alimentada à pistola em função do tempo.

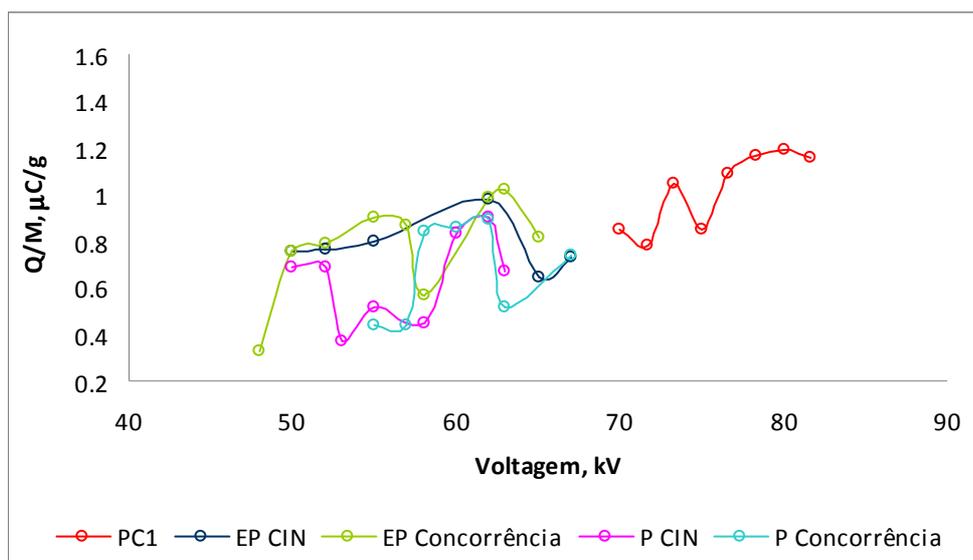


Figura VII – Representação gráfica da razão carga-massa em função da voltagem.

### Morfologia das partículas

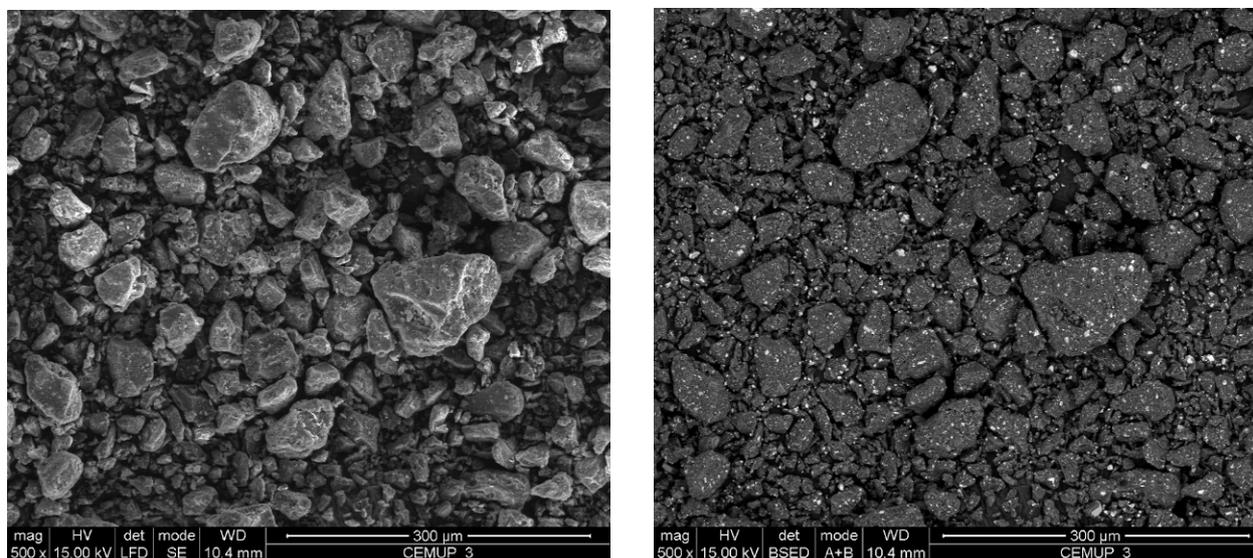
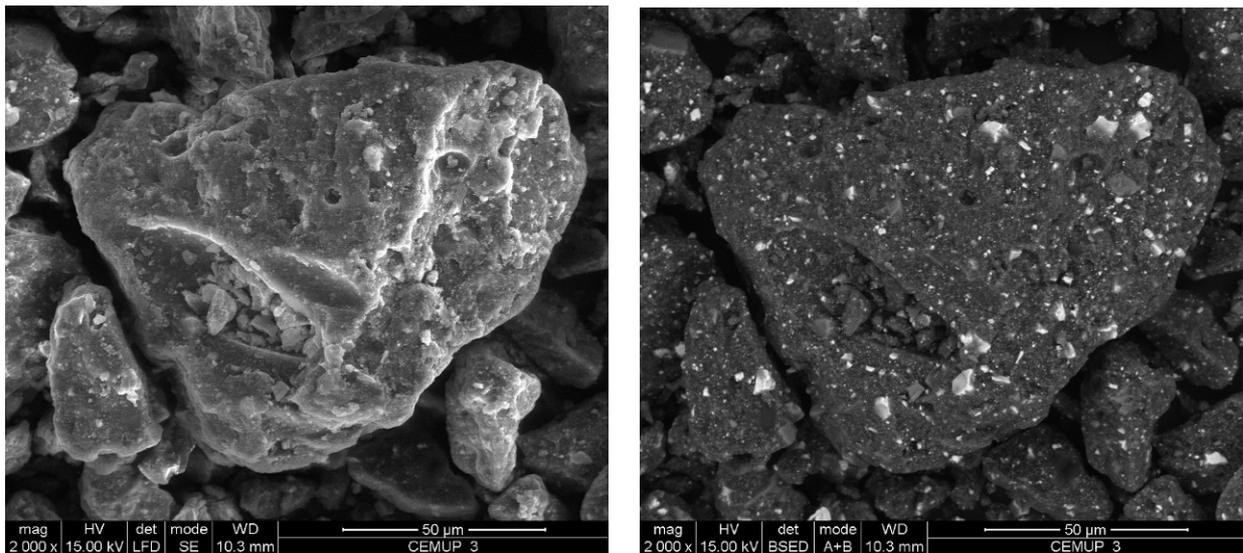
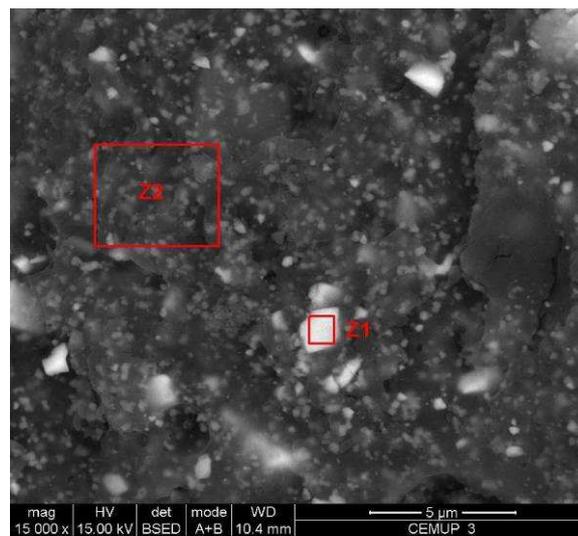


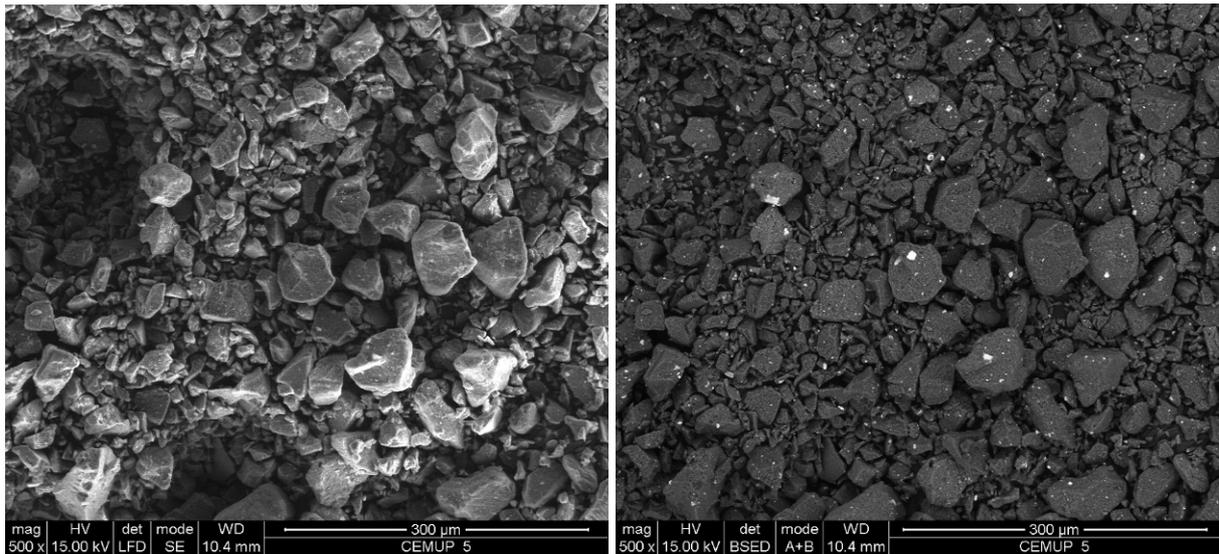
Figura VIII – Epóxi poliéster cinzento da CIN com uma ampliação de 500x.



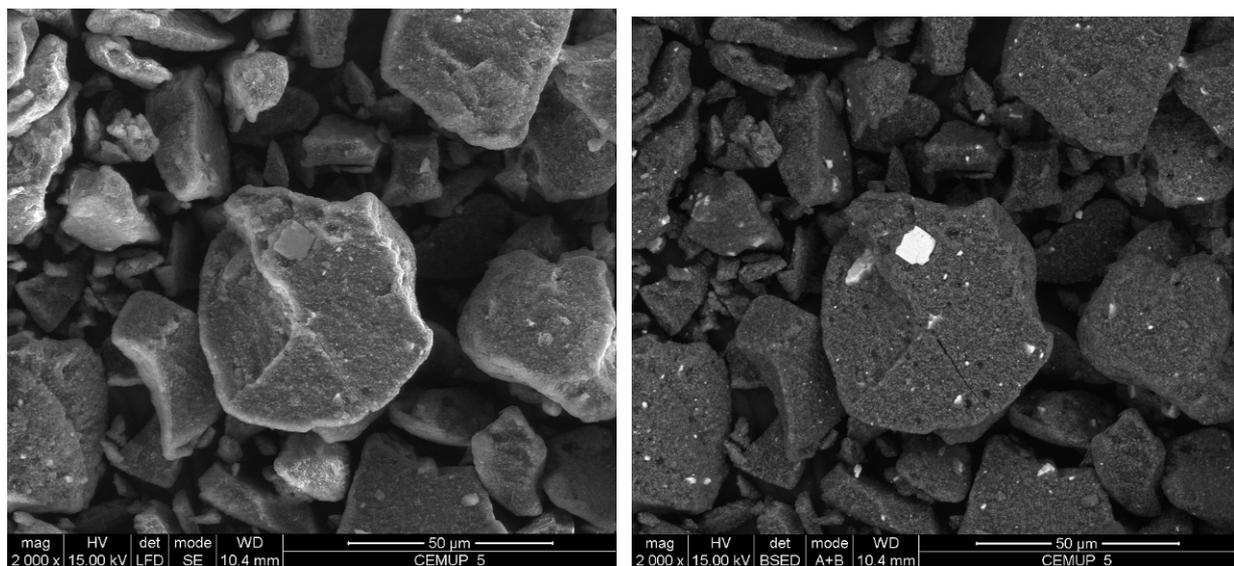
**Figura IX** – Epóxi poliéster da CIN com uma ampliação de 2000x.



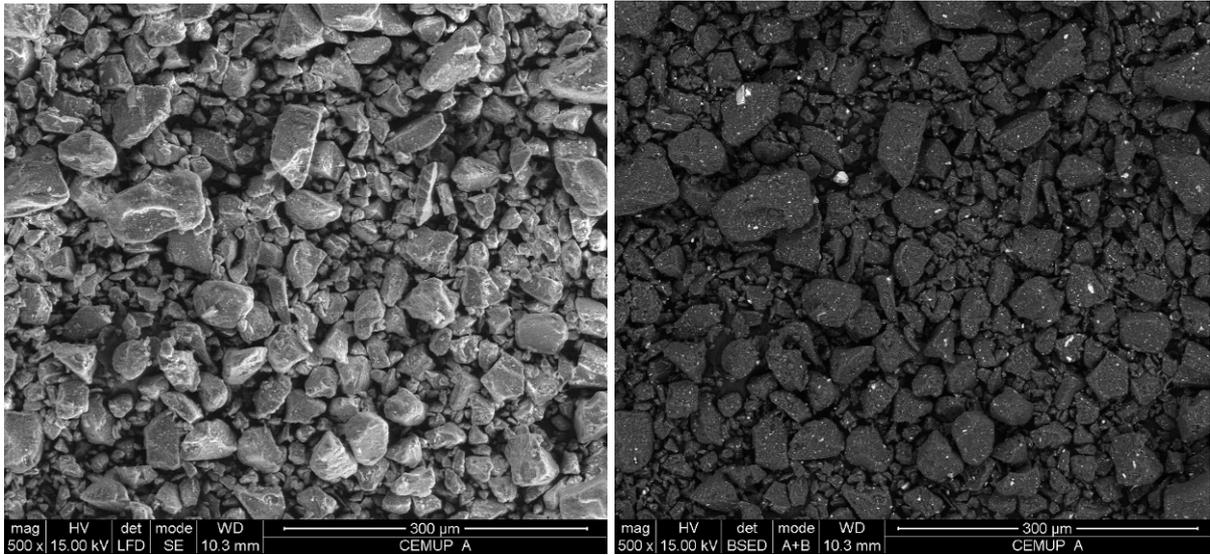
**Figura X** – Representa o das zonas para as quais foram efectuadas a microanálise de raios-X.



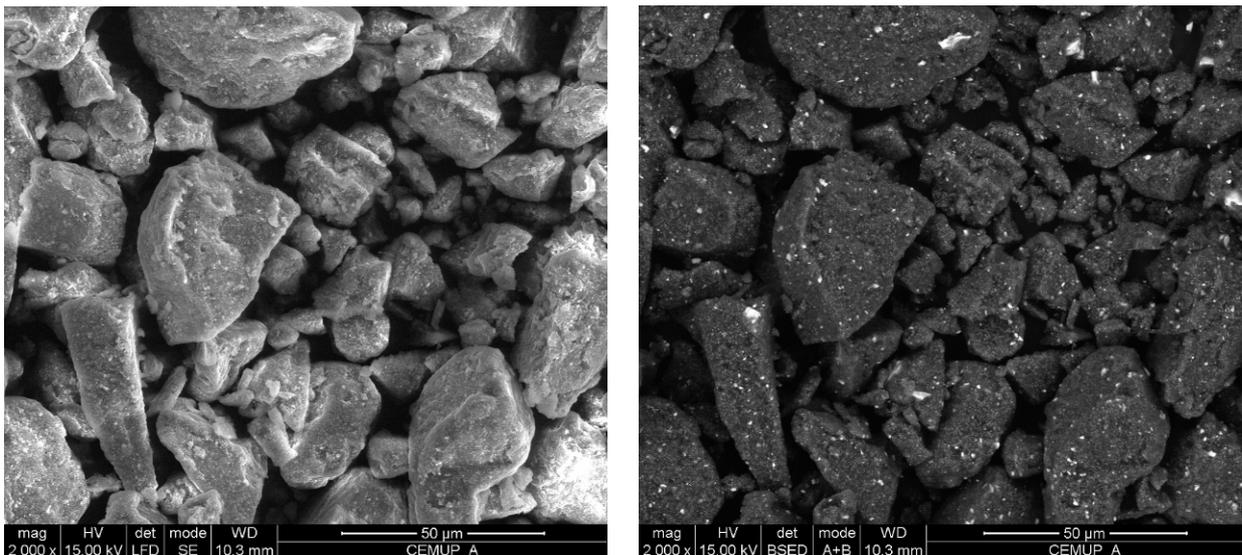
**Figura XI** – Poliéster branco da CIN com uma ampliação de 500x.



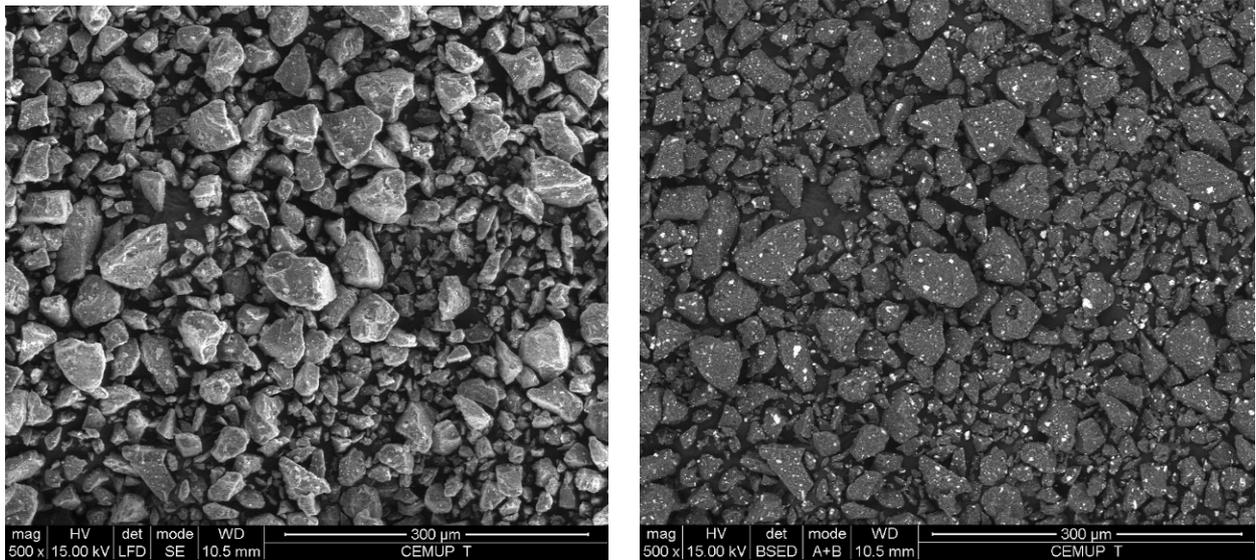
**Figura XII**– Poliéster branco da CIN com uma ampliação de 2000x.



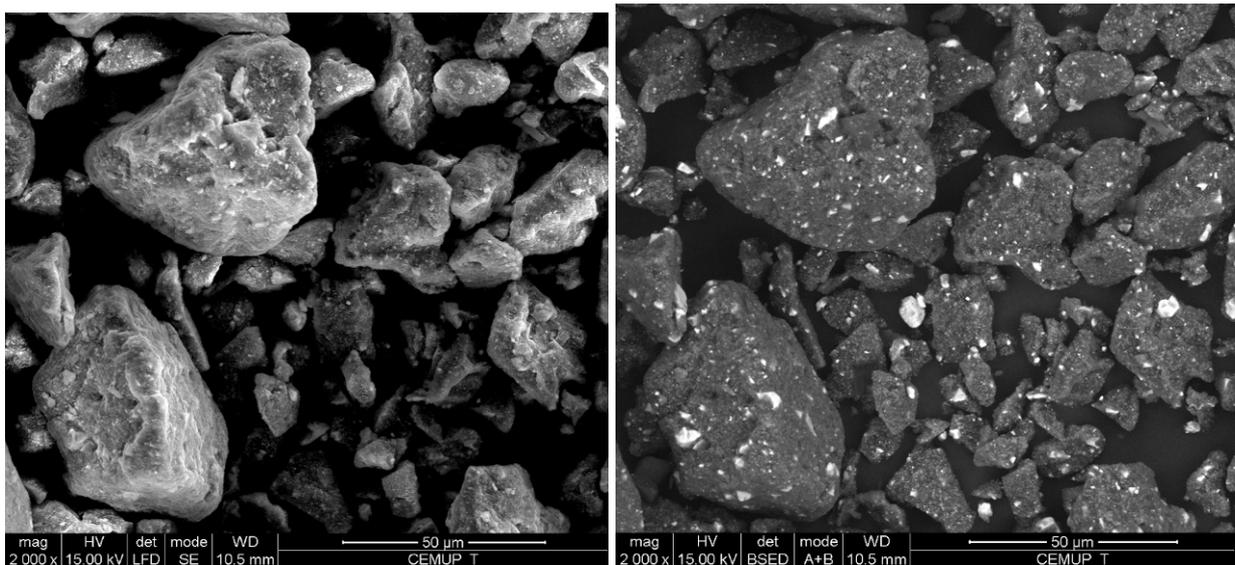
**Figura XIII** – Poliéster branco da concorrência com uma ampliação de 500x.



**Figura XIV** – Poliéster branco da concorrência com uma ampliação de 2000x.



**Figura XV** – Epóxi poliéster cinzento da concorrência com uma ampliação de 500x.



**Figura XVI** – Epóxi poliéster cinzento da concorrência com uma ampliação de 2000x.

## Anexo 6 Resultados obtidos para a microanálise de raios-X

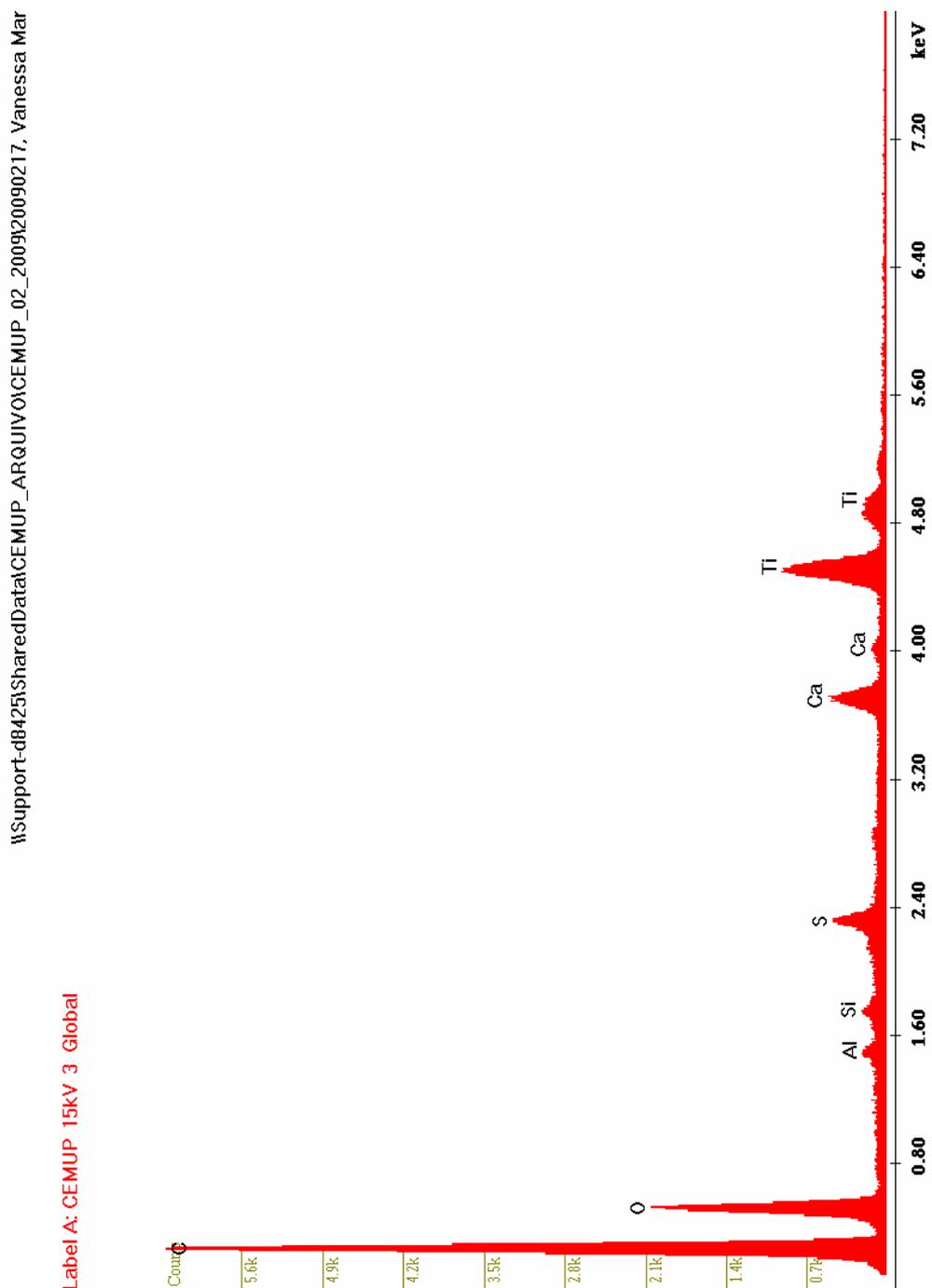
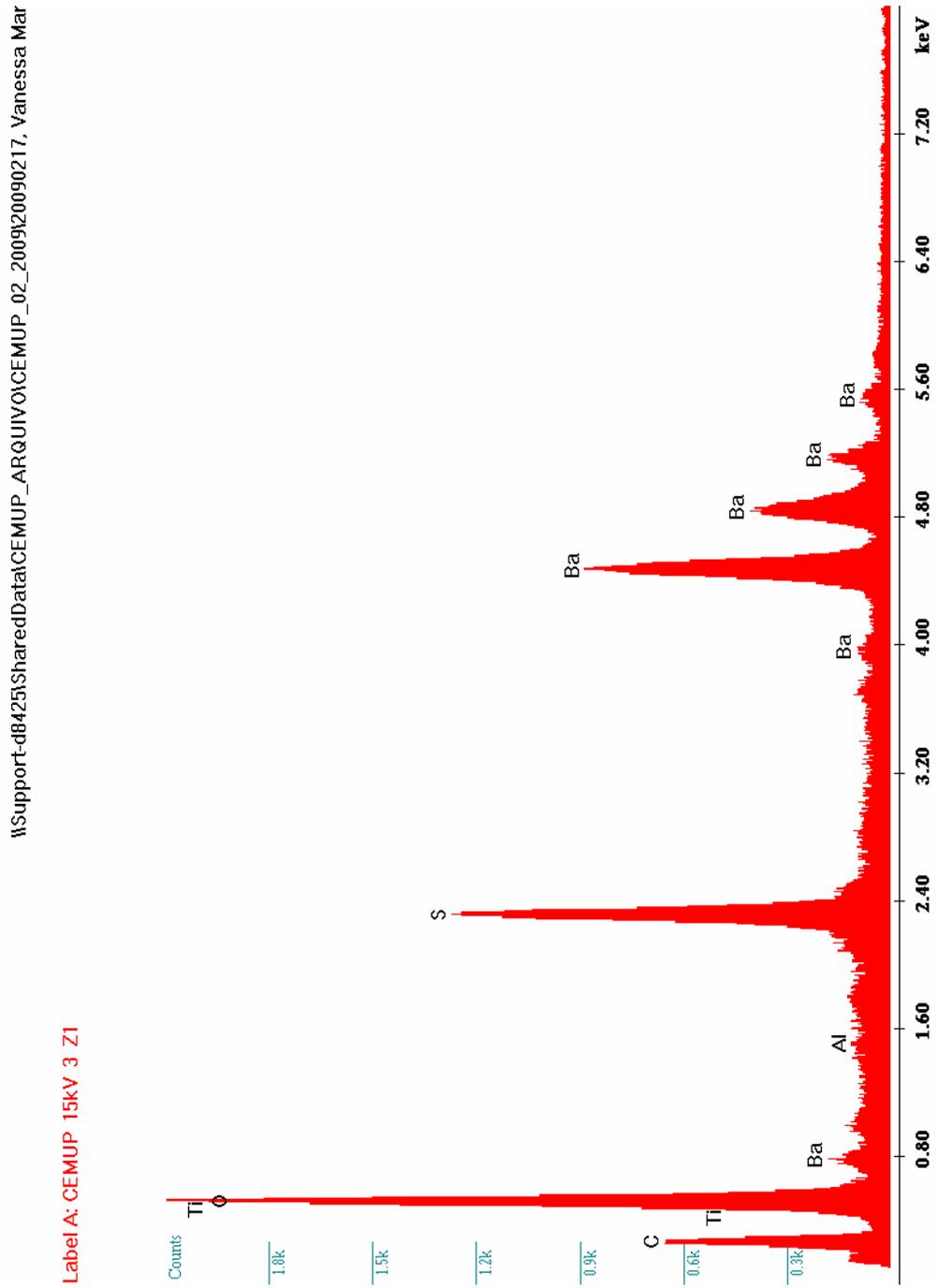


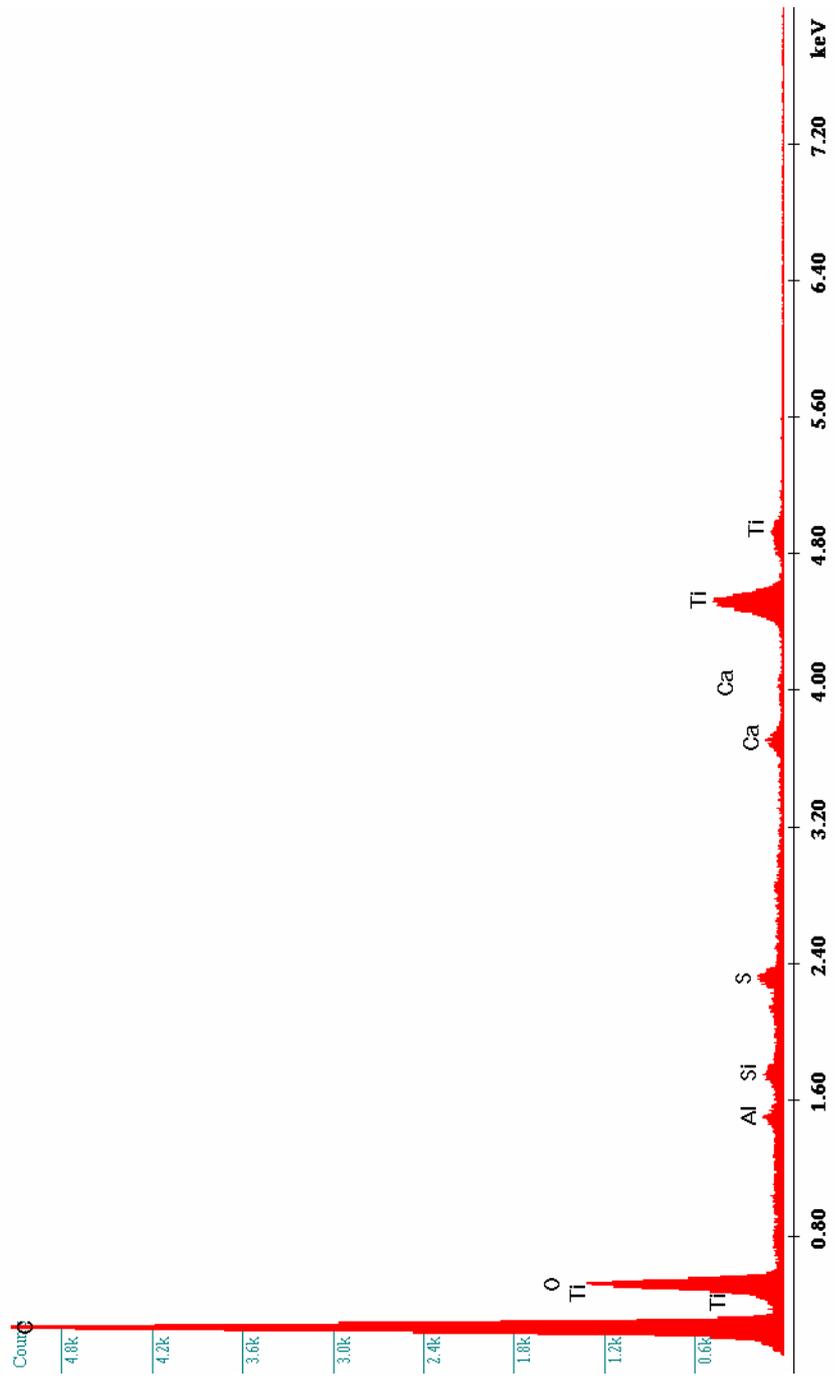
Figura XVII – Espectro para a análise global do epóxi poliéster cinzento da CIN.



**Figura XVIII** – Espectro para a análise da zona Z1 do epóxi poliéster cinzento da CIN.

\\Support-d84251\SharedData\CEMUP\_ARQUIVO\CEMUP\_02\_2009\20090217\_Vanessa Mar

Label A: CEMUP 15kV 3 Z2



**Figura XIX** – Espectro para a análise da zona Z2 do epóxi poliéster cinzento da CIN.

I:\Support-df8425\SharedData\CEMUP\_ARQ\JIVO\CEMUP\_02\_2009\20090217\_Vanessa Mar

Label A: CEMUP 15kV 5 Global

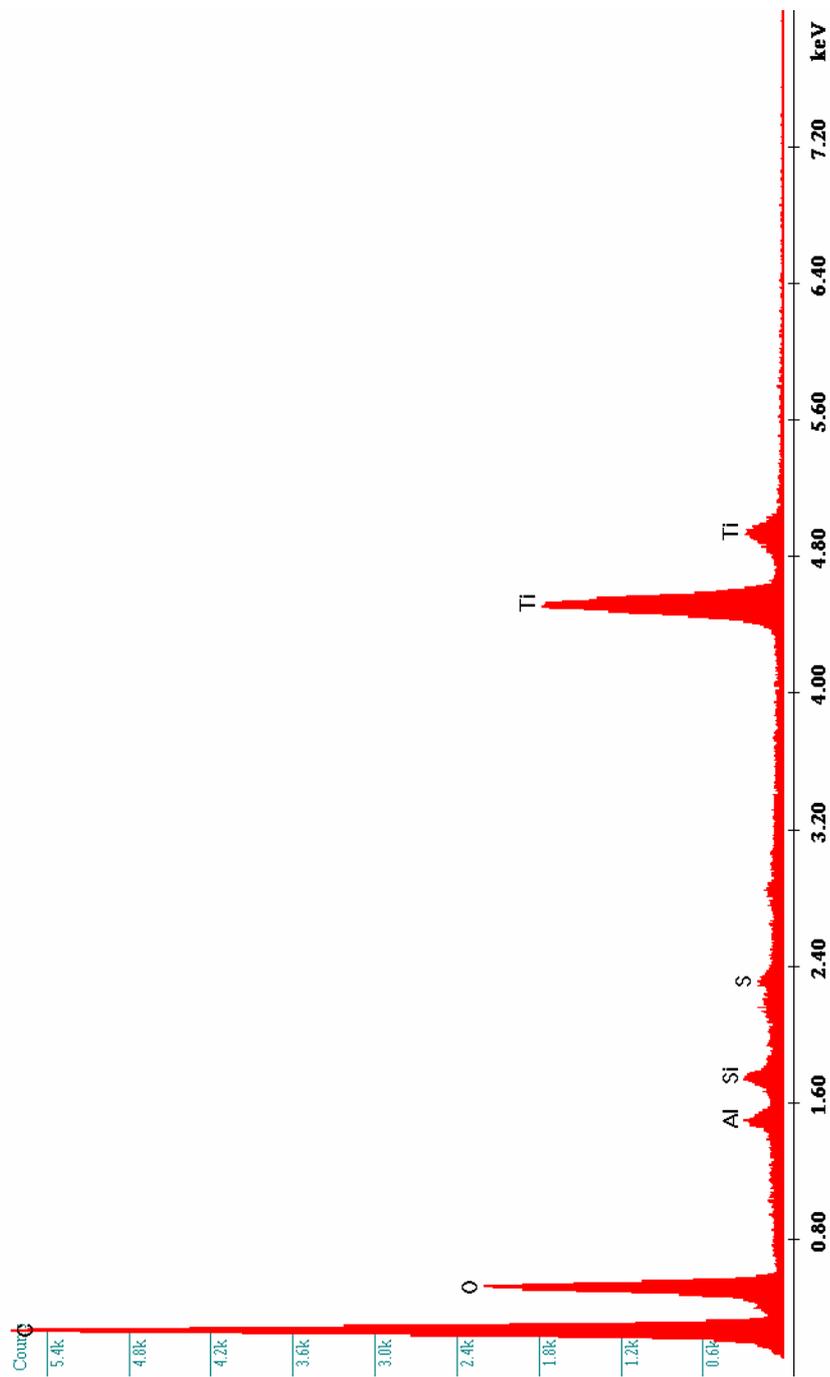


Figura XX – Espectro para a análise global poliéster branco da CIN.

I:\Support-df8425\SharedData\CEMUP\_ARQ\UIV\CEMUP\_02\_2009\20090217\_Vanessa Mar

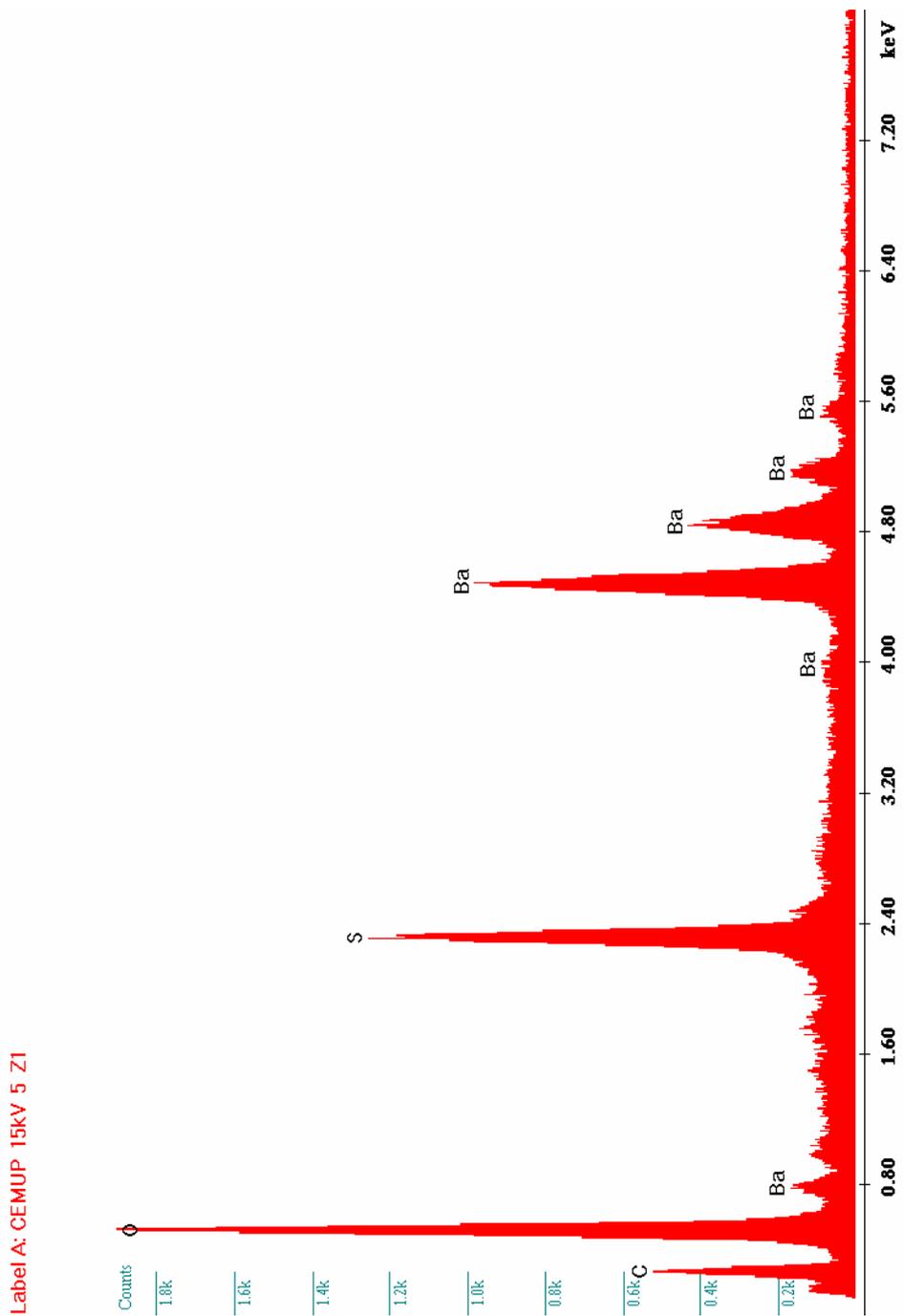


Figura XXI – Espectro para a análise da zona Z1 do poliéster branco da CIN.

I:\Support-dB425\SharedData\CEMUP\_ARQUIVO\CEMUP\_02\_2009\20090217\_Vanessa Mar

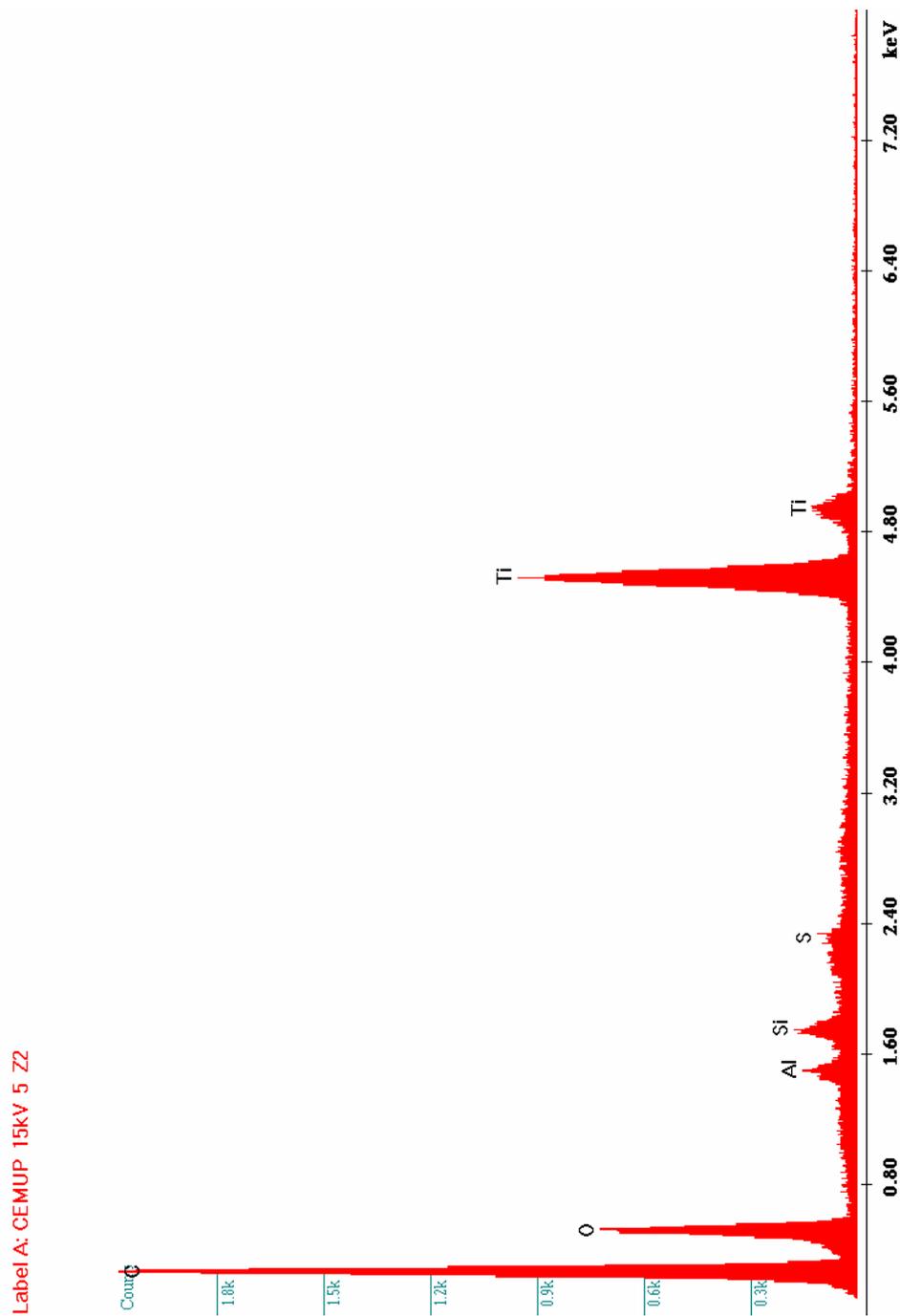


Figura XXII – Espectro para a análise da zona Z2 do poliéster branco da CIN.

\\Support-dB425\SharedData\CEMUP\_ARQUIVO\CEMUP\_02\_2009\20090217, Vanessa Mar

Label A: CEMUP 15kV A Global

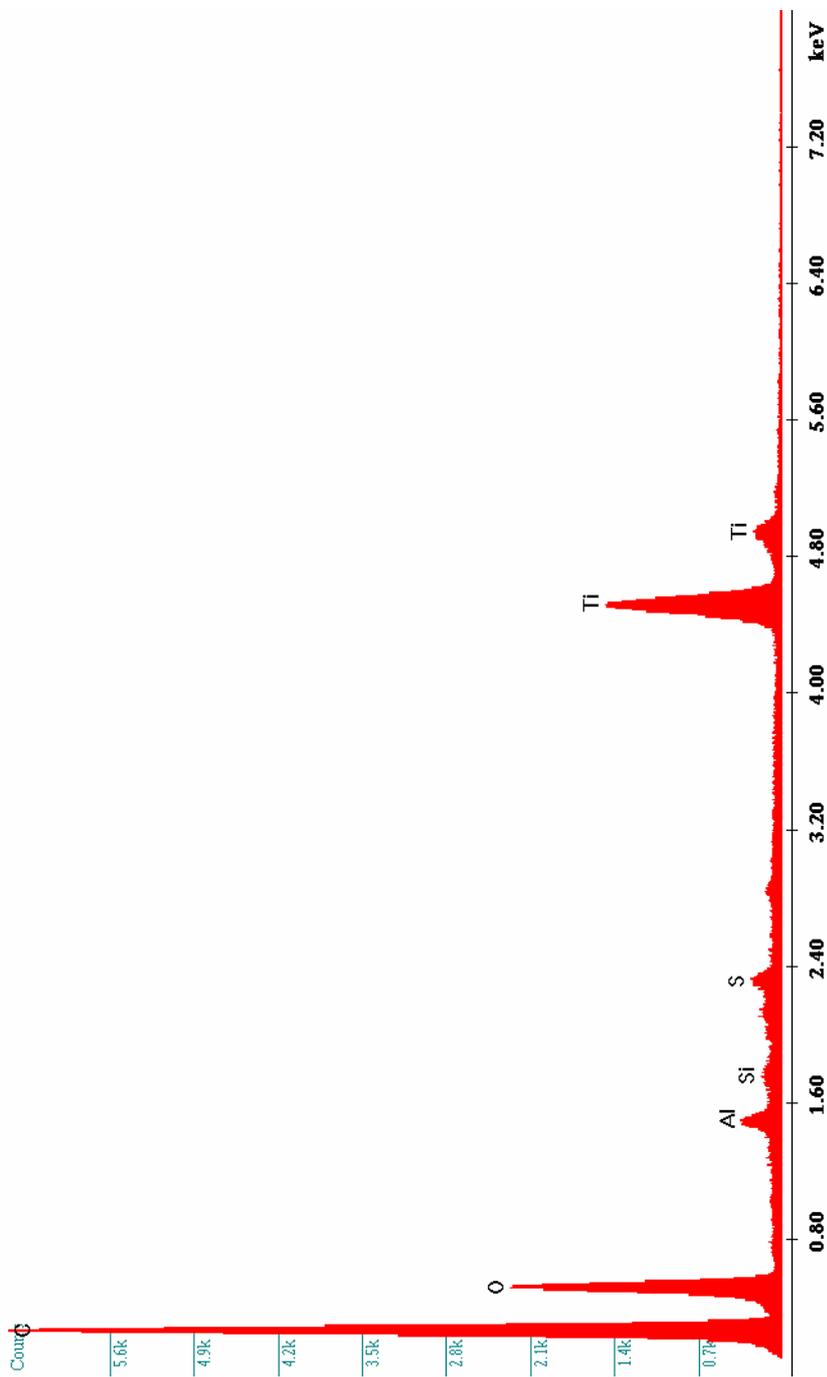


Figura XXIII – Espectro para a análise global do poliéster branco da concorrência.

\\Support-dB425\SharedData\CEMUP\_ARQUIVO\CEMUP\_02\_2009\20090217, Vanessa Mar

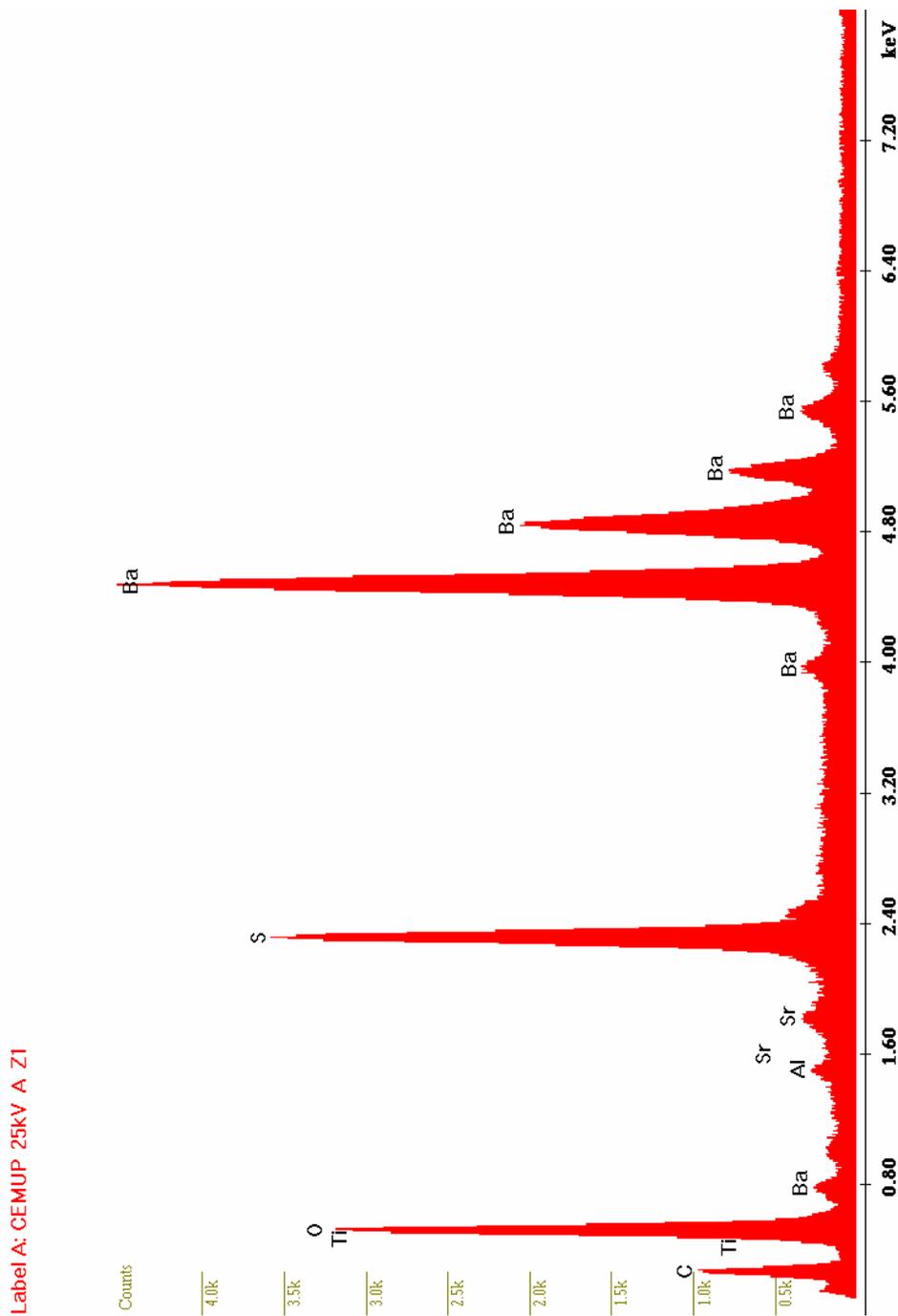
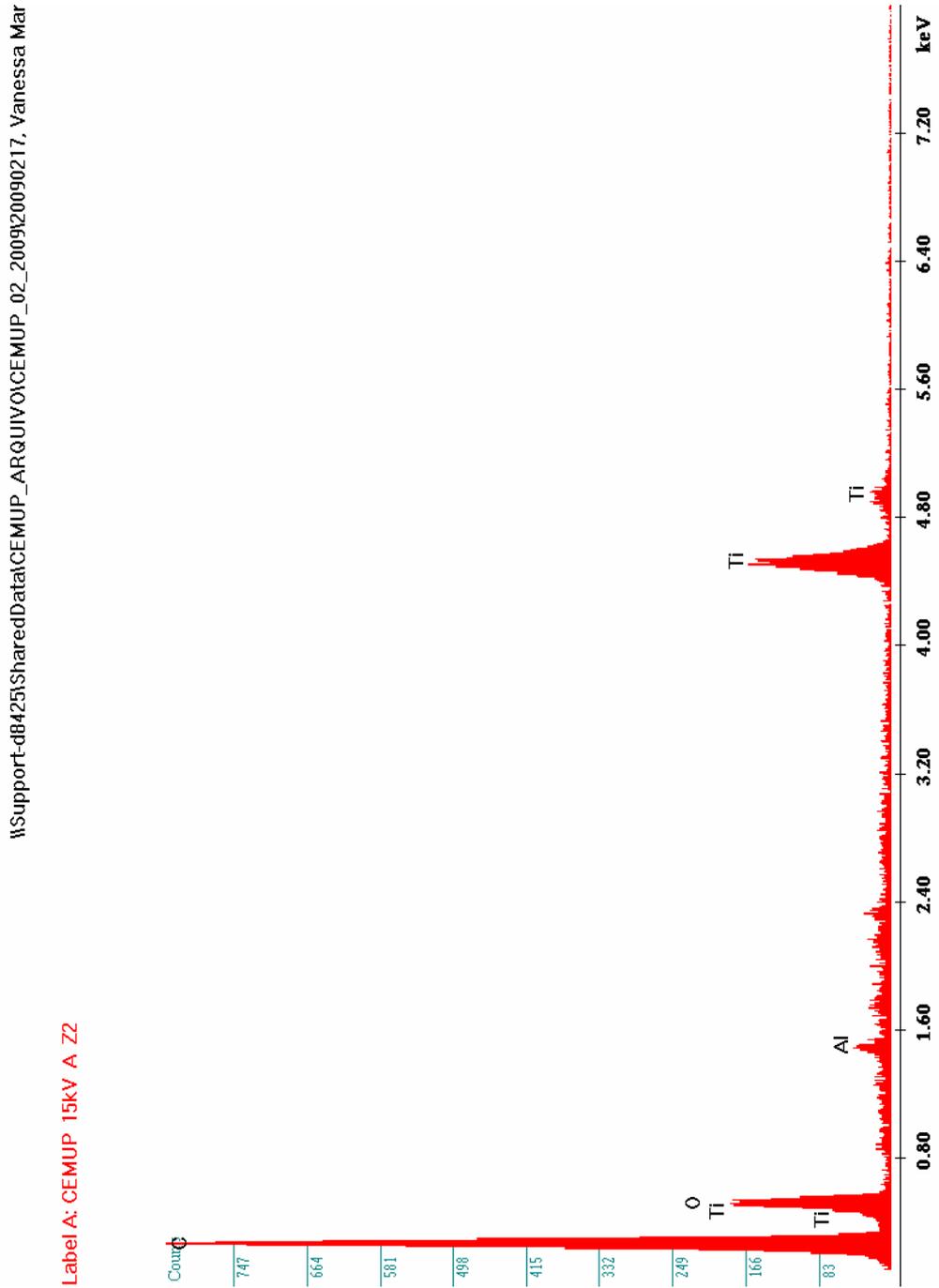


Figura XXIV – Espectro para a análise da zona Z1 do poliéster branco da concorrência.



**Figura XXV** – Espectro para a análise da zona Z2 do poliéster branco da concorrência.

\\Support-df425\SharedData\CEMUP\_ARQUIVO\CEMUP\_02\_2009\20090217\_Vanessa Mar

Label A: CEMUP 15kV T Global

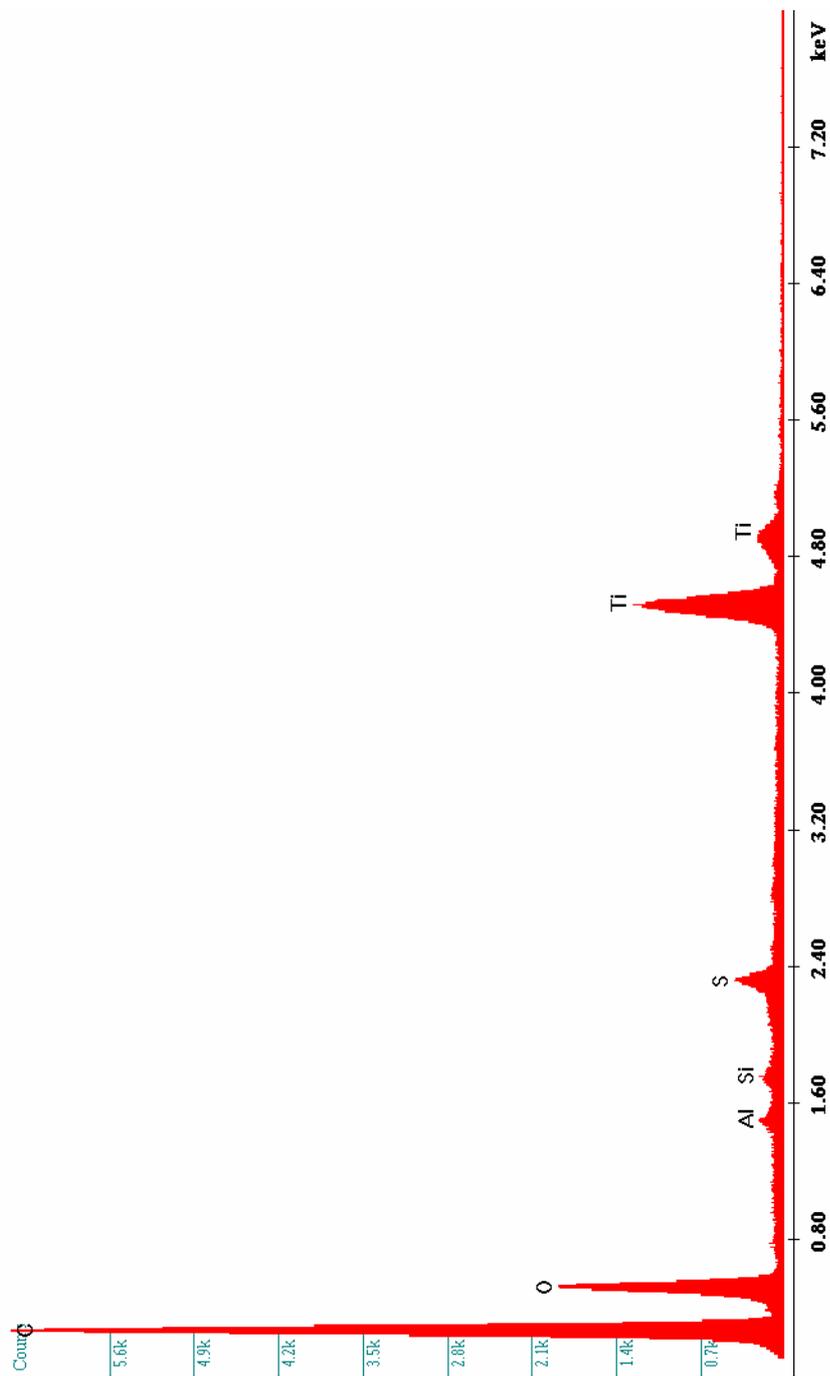
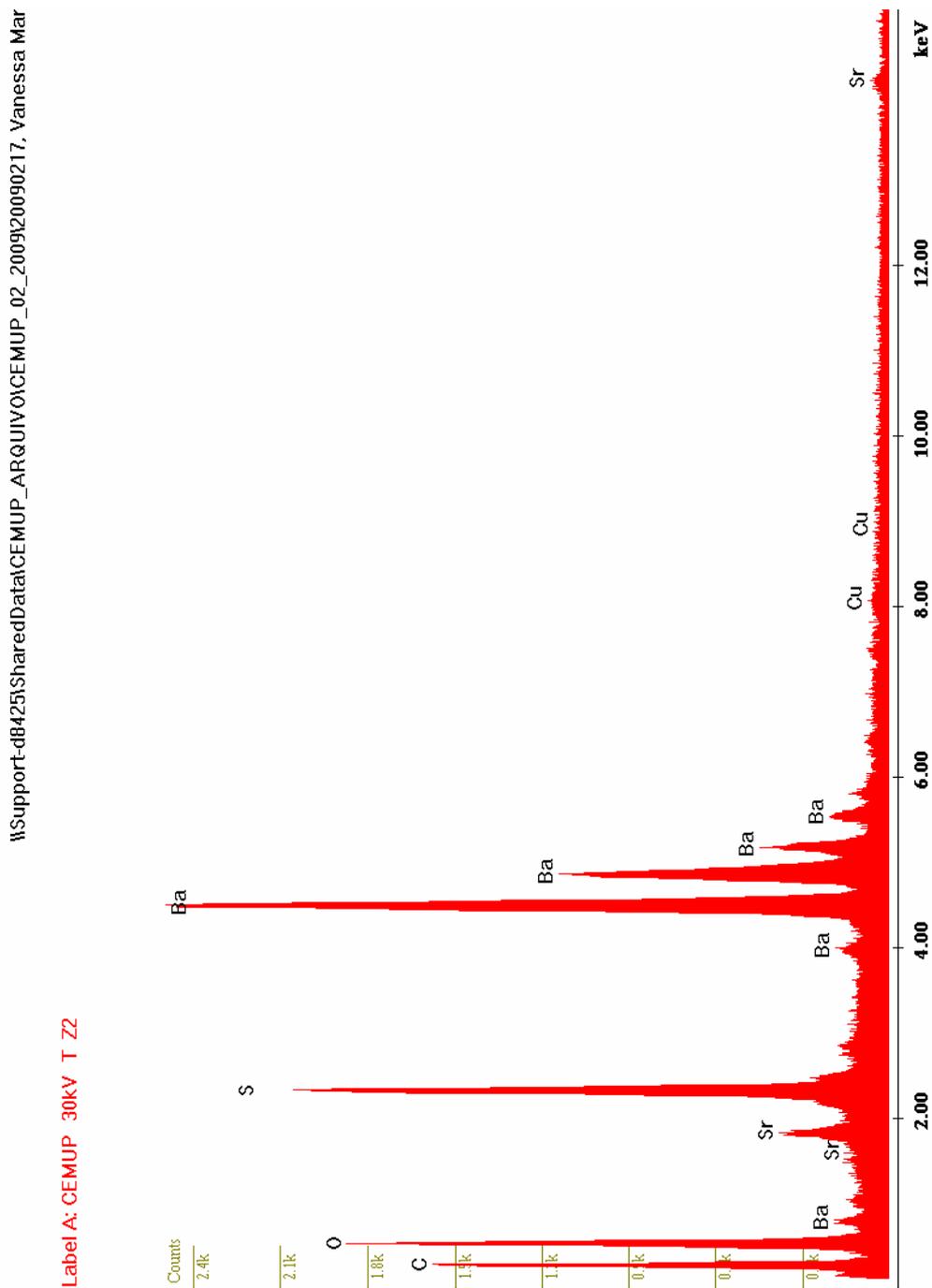


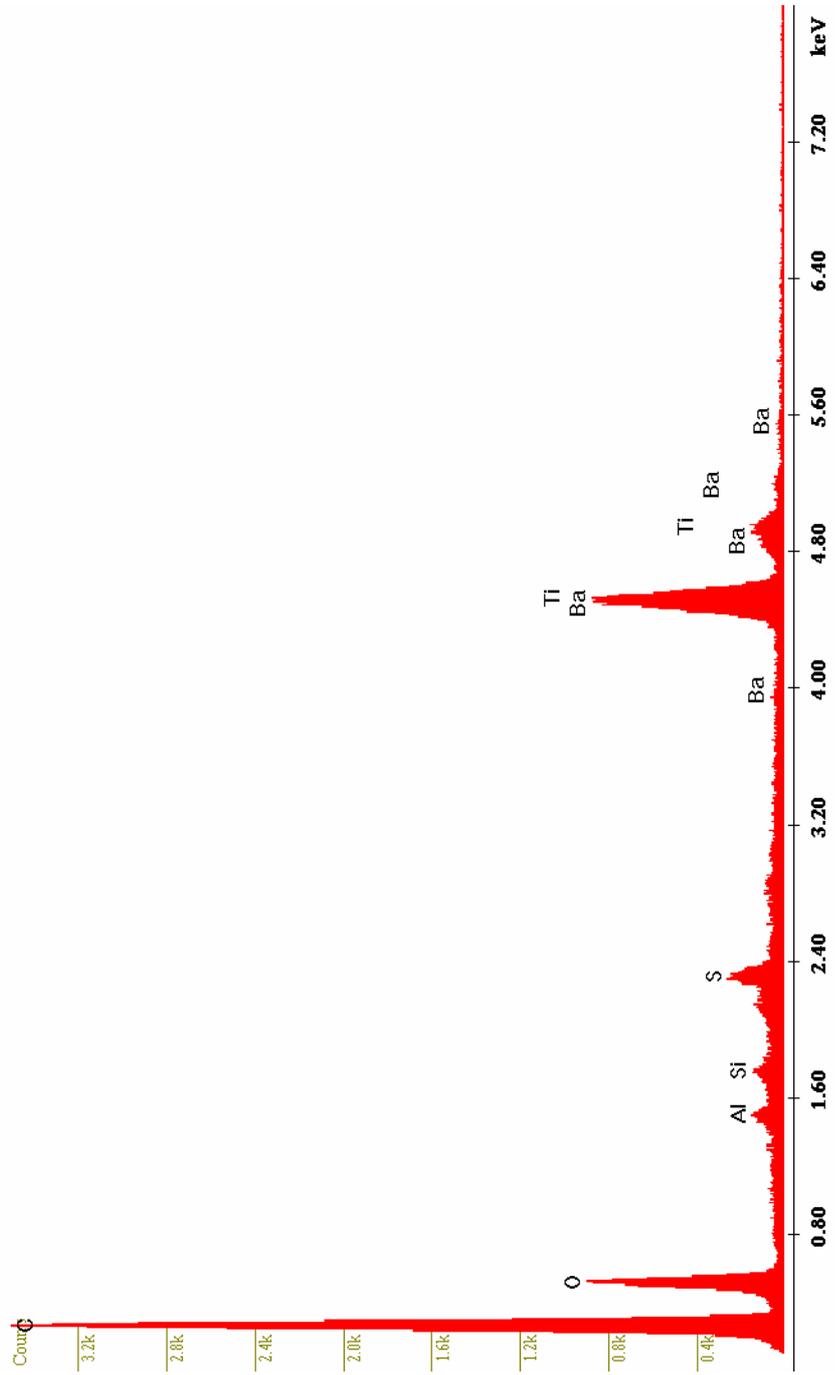
Figura XXVI – Espectro para a análise global do epóxi poliéster cinzento da concorrência.



**Figura XXVII** – Espectro para a análise da zona Z1 do epóxi poliéster cinzento da concorrência.

\\Support-df425\SharedData\CEMUP\_ARQUIVO\CEMUP\_02\_2009\20090217\_Vanessa Mar

Label A: CEMUP 15kV T Z1



**Figura XXVIII** – Espectro para a análise da zona Z2 do epóxi poliéster cinzento da concorrência.

