

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo de Características de Tintas Aquosas - Parte 2

Dissertação de Mestrado

de

Rúben Emanuel Pinto de Sousa

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Barbot - Indústria de Tintas, S.A.



Orientador na FEUP: Prof. Fernão Magalhães

Orientador na Barbot - Indústria de Tintas, S.A.: Eng.^a Filipa Oliveira



Departamento de Engenharia Química

Fevereiro de 2017

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Prof. Fernão Magalhães pela disponibilidade e por toda a ajuda prestada ao longo do trabalho.

Gostaria igualmente de agradecer à Eng.^a Filipa Oliveira, não só pela partilha de conhecimentos, mas também pela simpatia e boa disposição que sempre apresentou, assim como ao Eng.^o João Braga e ao Eng.^o Nuno Barbosa, pela disponibilidade sempre demonstrada.

Por fim, queria deixar uma palavra de apreço a todos os trabalhadores da área técnica da empresa pela ajuda prestada sempre que necessitei, mas acima de tudo pela simpatia e boa disposição que sempre mostraram para comigo.

Agradecimentos institucionais

Este trabalho foi financiado pela Barbot - Indústria de Tintas, S.A e pelo projeto POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/EQU/00511/2013) financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu
de Desenvolvimento Regional



Resumo

As tintas de base aquosa têm tido um crescimento acentuado desde os anos 60, em oposição às tintas de base solvente, devido principalmente à menor libertação de compostos orgânicos voláteis associada. Representando atualmente cerca de 80% do setor, a sua relevância leva à necessidade de um estudo aprofundado das suas características que permita uma melhor compreensão das mesmas, levando assim à obtenção de novos e melhorados produtos que respondam com uma eficácia crescente à finalidade para os quais foram desenvolvidos

O objetivo deste trabalho prende-se pelo estudo de características de tintas aquosas, nomeadamente pela determinação do poder de cobertura, feito segundo a norma NP 4407:2001 e cujos valores mínimos estão previsto na norma NP 4378:2015; pela determinação da permeabilidade ao vapor de água, seguindo o MR 502, que por sua vez é baseado na NP EN ISO 7783:2001; e pela avaliação da resistência aos álcalis dos ligantes hidráulicos, feita a partir da NP 4378:2015 - Anexo A.

A partir da determinação do poder de cobertura, foi possível concluir que a quantidade de resina não influencia os valores obtidos para o rendimento, assim como verificar a ausência de relação necessária entre a quantidade de pigmento na formulação da tinta e diferenças significativas entre valores do rendimento. Por comparação destes últimos com os especificados nas fichas técnicas, através da NP 13300, verificou-se um desvio grande de uma das tintas em relação às restantes, tendo-se optado por estudar a influência da adição de pigmento na mesma. A partir deste estudo, concluiu-se que a opacidade não aumenta indefinidamente com o aumento da quantidade de pigmento, tendo-se, no entanto, conseguido melhorar a opacidade da tinta para rendimentos altos, apesar de não o suficiente para alterar a classe de acordo com a NP 13300.

A determinação da permeabilidade ao vapor de água permitiu verificar a relação entre esta e o PVC das tintas, aumentando em simultâneo. Concluiu-se, no entanto, que tal nem sempre se verifica, pois uma das tintas teve um valor de PVA mais alto que o esperado devido à maior gama de tamanhos das suas partículas, oferecendo menor resistência à passagem do vapor.

Da avaliação da resistência aos álcalis dos ligantes hidráulicos concluiu-se que a ocorrência de empolamento na ausência de um ataque alcalino forte relevante não se deverá ao dito ataque, mas sim à permeabilidade à água. Verificou-se uma possível relação entre a ocorrência de pegajosidade e o aumento do nível de empolamento. Observou-se a ocorrência de pegajosidade em apenas uma das tintas, devido ao facto de resina vinílica ter maior afinidade com a água e de a tinta ter um baixo PVC.

Palavras Chave (Tema): Tintas aquosas, permeabilidade ao vapor de água, rendimento, alcalinidade

Abstract

Water based paints have been having an accelerated growth since the 1960's, at the expense of solvent based paints, mainly due to the lower emission of volatile organic compounds. Representing today about 80% of the sector, its relevance increases the necessity of making a broader study of its characteristics than can lead to a better understanding and allow the development of new and improved products that can better fulfil the goal for which they were created.

The objective of this paper is to study the characteristics of water based paints, namely through the determination of hiding power, following the norm NP 4407:2001, and whose minimum values are taken from NP 4378:2015; the determination of water vapour permeability, following MR 502 which is based on NP ISO 7783:2001; and the evaluation of alkali resistance of hydraulic binders, following NP 4378:2015 - Annex A.

From the determination of hiding power, it was not only concluded that the amount of resin doesn't influence the spreading rate value determined, but also that this value isn't necessarily affected by the amount of pigment in the formulation. By comparing the determined hiding power values to the ones specified through NP 13300, a large deviation of one of the paints was noticed, therefore being chosen to be subjected to a pigment addition. From this study, it was observed that the opacity doesn't increase indefinitely with the increase in pigment. Still, it was possible to increase the opacity value for high spreading rates, although not enough to change the class of the paint according to NP13300.

Through the determination of water vapour permeability, it was possible correlate this parameter to the paint's PVC, increasing both with simultaneously. However, this wasn't always the case, as one the paints had a higher permeability value than expected due to its larger particle size distribution, which offered a less resistance to the passage of the vapour.

The alkali resistance of hydraulic binders test allowed to conclude that the occurrence of blistering in the absence of an alkali attack strong enough to induce stickiness isn't a consequence of said attack but rather of water permeability. However, there seems to be a possible connection between the occurrence of stickiness and an increase of the blistering level. Only one of the paints got sticky, which was due the to fact that its vinyl resin has more affinity with water, as well as the paints low PVC.

Key Words (Theme): Aqueous paints, water vapour permeability, spreading rate, alkalinity

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Diana Louisa". The signature is written in a cursive style with a large initial 'D' and 'L'.

Porto, 5 de Fevereiro de 2017

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Definição de Revestimento.....	4
2.2	Características dos Revestimentos	4
2.2.1	Solventes	5
2.2.2	Resinas	5
2.2.3	Cargas	6
2.2.4	Silicatos.....	7
2.2.5	Alumínios e sódios	9
2.2.6	Pigmentos	10
2.2.7	Aditivos	10
2.3	Questão da Qualidade e Importância da Certificação.....	11
3	Descrição Técnica e Métodos	13
3.1	Descrição das Características dos Revestimentos.....	13
3.1.1	Matéria Não Volátil	13
3.1.2	Viscosidade.....	13
3.1.3	pH.....	13
3.1.4	Brilho	14
3.1.5	Densidade	14
3.1.6	PVC	14
3.1.7	Absorção de Óleo.....	16
3.1.8	Bases	16
3.2	Métodos de Ensaio	17
3.2.1	Método da Determinação do Poder de Cobertura	17

3.2.2	Método da Determinação da Permeabilidade ao Vapor de Água	20
3.2.3	Método da Avaliação da Resistência à Alcalinidade dos Ligantes Hidráulicos.....	23
3.3	Produtos Selecionados	24
4	Resultados e Discussão.....	27
4.1	Determinação do Poder de Cobertura	27
4.1.1	Reformulação da Tinta A	28
4.2	Determinação da Permeabilidade ao Vapor de Água.....	31
4.3	Método da Resistência à Alcalinidade dos Ligantes Hidráulicos.....	34
5	Conclusões	37
6	Avaliação do Trabalho Realizado	39
6.1	Objetivos Realizados	39
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	39
6.3	Apreciação Final	40
7	Referências Bibliográficas.....	43
Anexo 1	Tabelas Complementares.....	45
Anexo 2	Imagens Ilustrativas dos Ensaios.....	47

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Percentagem de CaCO_3 presente nos tipos de revestimento estudados</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 2 - Percentagem de talco presente nos tipos de revestimento estudados.....</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 3 - Percentagem de caulino presente nos tipos de revestimento estudados.....</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 4 - Percentagem de cargas de sódio presentes nos tipos de revestimento estudados.....</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 5 - Percentagem de cargas de alumínio presente nos tipos de revestimento estudados</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 6 - Variação do brilho, da corrosão do substrato e da porosidade em função do valor Q_c com indicação da gama em que se encontram vários tipos de revestimento.</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 7 - Conteúdo em TiO_2 e coloração do produto final característicos de cada base.</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 8 - Descrição dos produtos estudados.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 9 - Propriedades das tintas em estudo.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 10 - Resultados obtidos para o ensaio da determinação do poder de cobertura</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 11 - Valores de opacidade obtidos a 125 μm para a tinta e para cada uma das reformulações.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 12 - Comparação entre os valores obtidos para o frasco D e para a tinta A.</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 13 - Resultados obtidos para a determinação da permeabilidade ao vapor de água</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 14 - Relação entre o PVC e a PVA para cada tinta.</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 15 - Resultados obtidos para o método da resistência à alcalinidade após 48 horas de imersão</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 16 - Resultados obtidos para o método da resistência à alcalinidade após 24 horas de secagem</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 17 - Relação entre o PVC de cada tinta e o nível do empolamento.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 18 - Percentagem de pigmento na formulação de cada tinta.</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 19 - Percentagem de resina na formulação de cada tinta.</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 20 - Percentagens de cargas na formulação de cada tinta.</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 21 - Razão pigmento/ligante para cada tinta.</i>	<i>46</i>

Notação e Glossário

RS	teor em resíduos sólidos	%
μ	viscosidade	Pa.s
ρ	massa volúmica	g/cm ³
$V_{pigmentos}$	volume de partículas sólidas de pigmento	cm ³
V_{cargas}	volume de partículas sólidas de cargas	cm ³
V_{resina}	volume de resina	cm ³
Q	rácio entre o PVC e o CPVC	-
$m_{pigmentos}$	massa de pigmento	g
m_{resina}	massa de resina	g
ρ_A	massa superficial de película seca	g/cm ²
m_1	massa média das três cartas de ensaio em branco	g
m_2	massa média das doze cartas de ensaio em branco	g
m_3	massa média de cada parte recortada da carta em branco	g
m_4	massa média de cada parte recortada da carta revestida	g
A_r	área do recorte	cm
t	espessura de película húmida	mm
PVA	permeabilidade ao vapor de água	g/(m ² .h)
P_0	peso inicial da solução aquosa	g
P_n	peso da solução aquosa após n dias	g
A	área do filme em contato com o exterior	m ²
n	número de dias	dias
S_d	espessura equivalente de ar	M
δ_{ar}	coeficiente de permeação do vapor de água no ar	g/(m.h.Pa)
Δp	diferença de pressão de vapor no interior do recipiente de lata	Pa
S	desvio padrão	-

Lista de Siglas

PVC	Pigment Volume Concentration
CPVC	Critical Pigment Volume Concentration
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
RS	Resíduos Sólidos
PVA	Permeabilidade ao Vapor de Água
NP	Norma Portuguesa
MR	Método da Resiquímica
ISO	International Organization for Standardization

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A presente dissertação pretende avaliar as características de tintas aquosas tendo por base métodos de ensaio constantes na Norma Portuguesa NP 4378:2015, assim como o método descrito na Norma Portuguesa NP ISO 7783-2:2001.

A caracterização realizada provém da necessidade de verificação da qualidade das tintas, garantindo assim não só que obedecem a novos critérios estabelecidos pela norma NP 4378:2015, versão reformulada da antecessora NP 4378:1999, mas também a outros considerados relevantes para a avaliação da qualidade do produto.

Os métodos de ensaio testados, englobados na NP 4378:2015, foram o do poder de cobertura, de acordo com a NP 4407:2001, e o da resistência à alcalinidade dos ligantes hidráulicos, segunda a própria NP 4378:2015 - Anexo A. Foi igualmente avaliada a permeabilidade ao vapor de água de revestimentos de acordo com a já referida NP ISO 7783-2:2001.

1.2 Apresentação da Empresa

A Barbot - Indústria de Tintas S.A. foi fundada em 1920 por Diogo Barbot, tendo a sua primeira fábrica estado situada na antiga freguesia de Santo Ildefonso, no Porto. Em 1958 sofreu a sua primeira expansão, tendo sido construída uma nova unidade fabril em Laborim, Vila Nova de Gaia, ainda hoje em funcionamento. Em 2002 foi inaugurada a fábrica de Canelas, no mesmo concelho, consequência natural do crescimento da marca nas décadas anteriores, aumentando assim a capacidade de produção e armazenamento da empresa.

O Grupo Barbot tem tido um crescimento contínuo desde a sua fundação, contando atualmente com cinco empresas: Barbot Portugal, Barbot Angola, Barbot Moçambique, Barbot Cabo Verde e Jallut, tendo esta última sido adquirida em 2009, reforçando o posicionamento da Barbot no mercado ibérico. Em adição, a empresa produz também a marca Anpal-Sodulax, resultante da aquisição e fusão de duas fábricas de tintas que já operavam no mercado.

A Barbot comercializa produtos destinados principalmente aos segmentos da construção civil, decoração e indústria, tendo clientes em Portugal, Espanha, França, Bélgica, Angola e Cabo Verde. Ocupa atualmente o 3º lugar no ranking do setor das tintas em Portugal. [1]

1.3 Contributos do Trabalho

A indústria pretende sempre garantir que os produtos que comercializa seguem as normas nacionais e internacionais, de forma a assegurar ao cliente a qualidade dos mesmos, não sendo a Barbot - Indústria de Tintas S.A. exceção a esta regra.

Neste trabalho, estudei as características de tintas da Barbot - Indústria de Tintas S.A. de forma a que fosse possível não só verificar quais os produtos passíveis de melhoramento, através de uma caracterização detalhada dos mesmos, mas também obter valores que possam ficar registados para referência futura. O estudo incidiu sobre três características - poder de cobertura, permeabilidade ao vapor de água e resistência à alcalinidade dos ligantes hidráulicos

1.4 Organização da Tese

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos: Introdução, Contexto e Estado da Arte, Descrição Técnica e Métodos, Discussão de Resultados, e Conclusões, respetivamente.

No capítulo 1, denominado “Introdução”, é feito um enquadramento do projeto, seguido de uma breve apresentação da empresa e dos contributos do trabalho, representado cada um subcapítulo, num total de quatro, a contar com o presente.

O capítulo 2, “Contexto e Estado da Arte”, está dividido em três subcapítulos. O primeiro subcapítulo refere e define os diferentes tipos de revestimentos. O segundo subcapítulo explicita os componentes dos revestimentos, referindo a importância de cada um e descrevendo os vários tipos de materiais utilizados. O terceiro subcapítulo é relativo às principais normas utilizadas para a realização da dissertação, nomeadamente as normas portuguesas NP 4378:2015 e a NP ISO 7783:2001.

O capítulo 3, “Descrição Técnica e Métodos”, encontra-se dividido em três subcapítulos, sendo descritas, respetivamente, as várias propriedades e características dos revestimentos, as tintas utilizadas, e os ensaios realizados.

O capítulo 4, “Discussão de Resultados”, está dividido em 3 subcapítulos são apresentados todos os resultados obtidos nos ensaios realizados, justificando-se os mesmos tendo por base a formulação de cada tinta, e fazendo-se uma comparação com os resultados teoricamente esperados de forma a aferir se o obtido está dentro dos parâmetros esperados.

O capítulo 5, “Conclusões”, explicita as conclusões retiradas no capítulo anterior, servindo como resposta aos objetivos do trabalho

O capítulo 6, “Avaliação do Trabalho Realizado”, está dividido em três sub-capítulos, nos quais se indica, respetivamente, se os objetivos definidos foram ou não atingidos, as limitações

encontradas e possibilidades de trabalho futuro, assim com uma apreciação final ao trabalho realizado.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Definição de Revestimento

Um revestimento resulta da aplicação de um esquema de pintura que, segundo a NP EN ISO 4618:2012, consiste na “cobertura aplicada a uma superfície, designada por substrato, tendo funções decorativas e/ou protetoras”. No contexto da presente dissertação, os revestimentos estudados foram principalmente as tintas e os esmaltes. Existe um terceiro grande grupo de revestimentos, os vernizes, cujo estudo não será abrangido. [2]

Uma tinta pode ser definida, de acordo com a NP EN ISO 4618:2012, como sendo “um produto de pintura pigmentado líquido, em pasta ou em pó, que quando aplicado sobre um substrato forma uma película opaca dotada de propriedades protetora, decorativas ou técnicas particulares”. [2]

Um esmalte é, de acordo com a NP EN ISO 4618:2012, um “acabamento que dá origem a uma película de aspeto mais ou menos brilhante e caracterizado por uma boa lacagem”. [2]

Um verniz tem essencialmente a mesma definição que as tintas, sendo a principal diferença entre ambos o facto de este último ser pigmentado. Os vernizes são utilizados principalmente para conferir brilho a superfícies de madeira. [2]

2.2 Características dos Revestimentos

Um revestimento é constituído por cinco componentes:

1. Solventes
2. Resinas
3. Pigmentos
4. Cargas
5. Aditivos

A combinação entre estes componentes difere consoante as características que se pretende obter do revestimento, como por exemplo a função, a natureza da aplicação, as propriedades óticas, as propriedades químicas, entre outros. É importante notar que pequenas diferenças de formulação poderão alterar as propriedades do revestimento, pelo que a cada alteração se devem seguir testes práticos de aferição de propriedades, cujos resultados muitas vezes não são passíveis de serem previstos teoricamente com facilidade. A formulação final de um revestimento dificilmente será totalmente perfeita, pelo que consistirá sempre num compromisso que permita obter o máximo número de características desejáveis com o mínimo de inconvenientes.

O contributo de cada componente na formulação de revestimentos será explorado em seguida.

2.2.1 Solventes

O solvente é o agente que engloba todos os restantes componentes, conferindo a liquidez ao revestimento antes da aplicação. São utilizados solventes com dois tipos de base: orgânica e aquosa.

Após a revolução industrial, o setor das tintas sofreu uma rápida expansão, sobretudo nos revestimentos de base orgânica. Os solventes facilitam a aplicação e a formação de um filme uniforme, ocorrendo a secagem através da reação química entre o solvente e o oxigénio do ar. O intenso odor e as consequências tanto para a saúde humana como para o ambiente, devido à libertação de compostos orgânicos voláteis (COV's) durante a secagem, levaram a que, a partir dos anos 60, os revestimentos de base orgânica fossem sendo gradualmente substituídos pelos de base aquosa. Como o nome indica, o solvente deste tipo de revestimentos é a água, estando, portanto, associado a um odor pouco intenso e a uma baixa toxicidade. Como aspeto negativo, os revestimentos de base aquosa são mais suscetíveis às condições de temperatura e humidade do meio onde se encontram aquando da secagem, o que poderá afetar a deposição do filme. Atualmente, os revestimentos de base aquosa representam cerca de 80% do mercado do setor [3].

2.2.2 Resinas

A resina, também conhecida como agente ligante, é o polímero que forma a matriz que permite a fixação do pigmento ao substrato. É o componente mais relevante dos revestimentos, determinando a sua natureza devido à influência que tem sobre características como o brilho, a resistência física e química, a secagem, a aderência, entre outras. Existem vários tipos de resinas, destacando-se as relevantes para o estudo realizado no âmbito da presente dissertação, nomeadamente as acrílicas e as vinílicas. [4]

Outras resinas são usualmente utilizadas na formulação de revestimentos, como por exemplo as alquídicas, epóxi, poliuretânicas, poliéster e nitrocelulósicas [4]

As resinas acrílicas são formadas pela junção de monómeros acrílicos, que quando ocorre em base aquosa forma as emulsões acrílicas. São particularmente indicadas para exteriores devido à sua capacidade de resistência à fotodegradação, à hidrólise e à saponificação, características essenciais para este tipo de aplicações devido às condições adversas a que estão suscetíveis de serem sujeitas. É também vantajosa a sua aplicação em metais expostos a altas humidades devido à sua baixa permeabilidade ao vapor de água, que irá proteger o substrato da corrosão. Às resinas acrílicas pode também ser copolimerizado o estireno, formando as chamadas resinas

estireno-acrílicas, e potenciando assim a capacidade de resistir à hidrólise do revestimento e ao ataque alcalino. Esta adição pode, no entanto, afetar a aplicabilidade em exteriores devido à maior suscetibilidade à farinação e à fissuração consequente da perda de ductilidade. Esta solução é também mais económica, já que as dispersões puramente acrílicas são mais caras. [4]

As resinas vinílicas são formadas por um polímero de policloreto de vinilo. São mais económicas que as acrílicas, possuindo no entanto menores estabilidade fotoquímica e resistência à hidrólise e ao calor, sendo portanto mais indicadas para aplicação em interiores, onde o ambiente é menos adverso. Devido à relativamente alta temperatura de transição vítrea, cerca de 29 °C, e à consequente dificuldade de deposição do filme às temperaturas normais de trabalho, são geralmente copolimerizados monómeros de acrilato, baixando assim o valor da temperatura de transição vítrea e contornando o problema. Poderão também ser copolimerizados ésteres vinílicos, o que resulta na melhoria da estabilidade hidrolítica deste tipo de resinas. [4]

2.2.3 Cargas

As cargas são compostos inertes adicionados aos revestimentos com o principal objetivo de ajustar as propriedades mecânicas e reológicas dos mesmos. Permitem igualmente conferir enchimento aos produtos a menor custo, assim como influenciar propriedades como o brilho e a adesão ao substrato. São essencialmente compostos de baixo poder de cobertura, devendo essa característica ao índice de refração próximo do da resina. As partículas que compõem as cargas poderão, genericamente, apresentar três formatos geométricos diferentes - esférico, lamelar ou nodular - sendo que as diferenças poderão afetar por exemplo a textura do revestimento e a permeabilidade ao vapor de água. [5]

As cargas utilizadas na formulação dos revestimentos analisados no âmbito da presente dissertação foram o carbonato de cálcio, o talco, o caulino e silicatos.

2.2.3.1 Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio, CaCO_3 , na sua forma natural, é a carga que representa um menor impacto económico no custo de um revestimento, sendo, portanto, genericamente a mais utilizada, ou seja, a carga principal [4]. São particularmente contra-indicadas para a formulação de tintas para exteriores devido à possibilidade de interação com chuvas ácidas que poderão degradar o filme. A água e o dióxido de carbono exteriores poderão permear com facilidade em tintas de emulsão, o que poderá precipitar a passagem do carbonato de cálcio a bicarbonato de cálcio que, sendo solúvel em água, será arrastado. Ao alcançar o exterior do filme, a água irá evaporar, ocorrendo a reação inversa com consequente deposição de

carbonato no exterior, enfraquecendo o filme. Existe também carbonato de cálcio sintético, mais branco, mas que é menos utilizado devido ao mais alto custo. As partículas de carbonato de cálcio têm formato nodular, podendo, no entanto, apresentar diferenças entre si dependendo do mineral de origem, ocorrendo naturalmente na forma de giz, calcário ou mármore consoante a origem geológica. As diferenças ocorrerão essencialmente ao nível do tamanho das partículas. O carbonato de cálcio é bastante adequado para a utilização em tintas, independentemente da base, sendo facilmente molhável por agentes molhantes e dispersantes. É particularmente resistente à sedimentação devido à sua massa volúmica moderada e baixo consumo de resina. [5]

A tabela 1 indica a percentagem de carbonato de cálcio presente nos tipos de revestimentos estudados.

Tabela 1- Percentagem de CaCO_3 presente nos tipos de revestimento estudados [5]

Tipos de tinta	Percentagem de CaCO_3 na formulação
Tintas de emulsão para interiores, mate	30 - 60
Tintas de emulsão para interiores, acetinado	10 - 20
Tintas de emulsão para exteriores	20 - 50
Esmaltes de emulsão	0 - 10

2.2.4 Silicatos

2.2.4.1 Talco

O talco é um silicato de magnésio hidratado, funcionando geralmente como carga secundária ao carbonato de cálcio devido à complementaridade do formato das suas partículas - nodular para o carbonato de cálcio e lamelar para o talco -, permitindo um empacotamento que confere uma maior homogeneidade ao revestimento. É quimicamente inerte e hidrofóbico à superfície, característica incomum nos silicatos, o que confere ao revestimento uma maior resistência à esfrega húmida. As propriedades óticas do talco são genericamente inferiores às do carbonato de cálcio em termos de brilho e brancura, dependendo no entanto da composição do mineral. As cargas de talco de alta brancura têm uma grande aplicabilidade, o que é particularmente relevante em revestimentos decorativos como as tintas de emulsão. Melhoram igualmente a adesão dos revestimentos a superfícies metálicas, evidenciando assim as suas características protetoras. [5]

As cargas de talco têm influência sobre a reologia da tinta devido ao formato das partículas, levando a um comportamento pseudoplástico que afeta as características do revestimento pré-

aplicação. O melhor empacotamento das partículas lamelares, em oposição às nodulares, resulta num aumento da espessura seca. O talco regula também o brilho, pois a orientação das partículas lamelares resulta numa reflexão difusa da luz. [5]

Na tabela 2 estão especificadas as gamas de composições do talco nos tipos de revestimento em estudo.

Tabela 2 - Percentagem de talco presente nos tipos de revestimento estudados [5]

Tipos de tinta	Percentagem de talco na formulação
Tintas de emulsão para interiores, mate	5 - 30
Tintas de emulsão para interiores, acetinado	0 - 10
Tintas de emulsão para exteriores	0 - 15
Esmaltes de emulsão	0 - 10

2.2.4.2 Caulino

O caulino é uma carga secundária formada principalmente por óxidos de sílica e de alumínio. É frequentemente utilizado na forma calcinada, que permite aumentar o conteúdo total dos óxidos de sílica e de alumínio, tendo como consequência o melhoramento das propriedades óticas. Tal resultará num aumento da brancura, possibilitando uma subida da opacidade que permitirá a poupança de dióxido de titânio, benéfica em termos económicos. Possui formato lamelar. [5]

As cargas de caulino são acídicas, tornando-se necessária uma aditivação que contrarie esta característica. [5] A tabela 3 indica a composição típica de caulino nos tipos de tinta estudados.

Tabela 3 - Percentagem de caulino presente nos tipos de revestimento estudados [5]

Tipos de tinta	Percentagem de caulino na formulação
Tintas de emulsão para interiores, mate	0 - 20
Tintas de emulsão para interiores, acetinado	0 - 20
Tintas de emulsão para exteriores	0 - 10
Esmaltes de emulsão	0 - 10

2.2.5 Alumínios e sódios

2.2.5.1 Sódio

As cargas de aluminosilicato de sódio, mais conhecidas por feldspato, têm uma estrutura diferente dos restantes silicatos, contendo maioritariamente partículas nodulares juntamente com uma minoria lamelar. As partículas nodulares levam a uma menor área específica e a uma menor absorção de óleo em comparação com os restantes silicatos, o que associado à brancura abaixo dos 90% permite a formulação de tintas com maior quantidade de cargas, reduzindo assim a libertação de COV's associada sem perda de qualidade por parte do filme. [5]

A alta dureza das partículas leva à não existência de partículas de tamanho pequeno, por impossibilidade de trituração contínua, conferindo alta resistência à abrasão e às intempéries, o que é particularmente indicado para revestimentos em chãos e para tintas de emulsão de boa qualidade, nomeadamente para a aplicação em exteriores. Confere também propriedades anti-corrosivas ao revestimento. [5]

A tabela 4 indica a composição típica do feldspato nos tipos de tinta estudados.

Tabela 4 - Percentagem de cargas de sódio presentes nos tipos de revestimento estudados [5]

Tipos de tinta	Percentagem de cargas de sódio na formulação
Tintas de emulsão para interiores, mate	0-15
Tintas de emulsão para interiores, acetinado	Não é utilizado
Tintas de emulsão para exteriores	0-15
Esmaltes de emulsão	Não é utilizado

2.2.5.2 Alumínio

As cargas de silicato de alumínio apresentam propriedades marcadamente diferentes dos restantes silicatos. Possuem partículas nodulares, quase cúbicas, sendo de diâmetro bastante reduzido. A sua grande área específica e consequente alto valor de absorção de óleo leva a que sejam acrescentadas em quantidades inferiores a 5% à formulação da tinta de forma a evitar um aumento descontrolado da viscosidade. [5]

O silicato de alumínio exibe um brilho alto, com brancura de cerca de 95%, o que associado ao reduzido tamanho das partículas irá levar a um aumento do brilho e da opacidade em tintas de

emulsão. Garante também o espaçamento ótimo do pigmento, devido à sua fácil dispersão no filme. [5]

A tabela 5 indica a composição típica do silicato de alumínio nos tipos de tinta estudados

Tabela 5 - Percentagem de cargas de alumínio presente nos tipos de revestimento estudados
[5]

Tintas	Percentagem de cargas de alumínio na formulação
Tintas de emulsão para interiores, mate	2-5
Tintas de emulsão para interiores, acetinado	2-5
Tintas de emulsão para exteriores	2-5
Esmaltes de emulsão	Não é utilizado

2.2.6 Pigmentos

As tintas estudadas são brancas, constando da sua formulação apenas o pigmento branco dióxido de titânio (TiO_2). O efeito ótico do pigmento branco é baseado na baixa absorção de luz e consequente alta dispersão, que ocorre devido ao seu elevado índice refrativo. [4]

Existem dois métodos de produção do TiO_2 , a sulfonação, que origina o pigmento de configurações rutilo e anatase, e a cloração, que originará apenas o rutilo. A configuração rutilo é termodinamicamente mais estável, sendo, portanto, a mais utilizada no tipo de revestimentos abrangido. Em adição, confere igualmente uma maior proteção contra os raios UV ao revestimento, devido à maior absorção deste tipo de radiação por parte do rutilo. [4]

Os pigmentos de outras cores podem ser de origem orgânica ou inorgânica. São genericamente adicionados à formulação do revestimento em conjunto com o TiO_2 , exceto nos casos em que se pretende obter cor preta. [4]

2.2.7 Aditivos

Os aditivos são componentes que se encontram nos revestimentos em quantidades reduzidas, tendo como função melhorar certos aspetos que afetam o comportamento dos revestimentos. Estes componentes poderão funcionar como dispersantes, agentes anti-espumas e anti-peles, inibidores de corrosão, agentes secantes e biocidas, entre outros. Alguns aditivos influenciam o PVC das tintas devido à presença de partículas sólidas, sendo, no entanto, genericamente desprezável. [4]

2.3 Questão da Qualidade e Importância da Certificação

A qualidade de um produto é aferida através da certificação existente e das normas em vigor, como forma de garantir ao cliente que o produto foi sujeito a rigorosos testes, de aplicação global e independente da marca, aumentando assim a sua confiança no produto adquirido.

Através do controlo de qualidade interno, a empresa testa os seus próprios produtos de forma a verificar se estão de acordo com as normas em vigor e agindo em conformidade caso tal não se verifique, garantindo assim a uniformidade dos produtos.

A Norma Portuguesa NP 4378:2015 veio substituir a antecessora NP 4378:1999, apresentando algumas diferenças que levaram á necessidade de reavaliação das tintas, quer por mudança do método de ensaio, quer por alteração dos requisitos mínimos.

Para os métodos estudados no âmbito da presente dissertação, a determinação do poder de cobertura e da resistência aos álcalis dos ligantes hidráulicos, apenas se verificaram alterações na primeira, que deixou de utilizar a técnica descrita pela norma NP 2975 e passou a seguir-se pela NP EN ISO 6504-3. [6] É, no entanto, de notar que a NP EN ISO 6504-3 foi substituída pela Norma Portuguesa NP 4407:2001 por terem sido detetados alguns erros na original, que assim foram corrigidos.

3 Descrição Técnica e Métodos

3.1 Descrição das Características dos Revestimentos

Cada revestimento possui um conjunto de características específicas determinadas pelos constituintes da sua formulação. São determinantes na quantificação dos resultados devido não só à influência que têm nos cálculos, mas também, por exemplo, à maior ou menor dificuldade de manuseamento que conferem ao revestimento.

3.1.1 Matéria Não Volátil

Este parâmetro pode ser definido como sendo o “resíduo, em massa, obtido por evaporação sob determinadas condições de ensaio”, de acordo com a norma NP EN ISSO 4618:2012. [2] Corresponde a todos os constituintes do filme depositado após evaporação do solvente, nomeadamente aos pigmentos, às cargas, aos aditivos não-voláteis e aos coalescentes (compostos orgânicos e inorgânicos que conferem maior capacidade de fixação do revestimento ao substrato, facilitando a formação de película). [2]

O conteúdo de matéria não-volátil pode ser determinado em volume ou em peso, sendo este último o mais relevante no contexto da presente dissertação por fazer parte dos cálculos associados à determinação do poder de cobertura, nomeadamente na determinação da espessura da película húmida. Em alternativa, este parâmetro pode também ser designado por teor de resíduos sólidos.

3.1.2 Viscosidade

A viscosidade, mais especificamente a viscosidade dinâmica, é a propriedade que determina a resistência ao escoamento de um fluido. [4] Na prática, determina a aplicabilidade de um revestimento. A alta viscosidade característica da matéria sólida levou à necessidade da adição de solventes, precisamente de forma a baixar este parâmetro e assim permitir um melhor espalhamento da camada aplicada.

3.1.3 pH

O pH é uma unidade de medida de acidez ou alcalinidade de uma solução aquosa. Em tintas de emulsão, influencia principalmente a viscosidade e a estabilidade, podendo este último parâmetro ser definido como sendo a capacidade dos sólidos presentes na emulsão se manterem bem dispersos na resina, sem ocorrência de sedimentação ou aglomeração. [7]

As tintas estudadas são básicas, com um valor de pH um pouco acima dos 8.

3.1.4 Brilho

Segundo a NP EN ISO 4618:2012, o brilho é a “propriedade ótica de uma superfície caracterizada pela sua capacidade de refletir a luz”. [2] É influenciada pelas partículas sólidas presentes na componente não-volátil dos revestimentos e é medida apenas após aplicação e secagem. As partículas sólidas determinam o brilho do revestimento consoante a sua distribuição de tamanhos, concentração e grau de dispersão na resina, estando portanto diretamente relacionado com o PVC. Apenas as partículas que se encontram à superfície influenciam esta propriedade. [4]

O brilho está dividido nas seguintes 4 categorias, dos valores mais altos para os mais baixos, segundo a NP 4378:2015: brilhante, semi-brilhante, mate e mate total. [6]

3.1.5 Densidade

A densidade corresponde à massa por unidade de volume, sendo neste caso, na prática, adimensional devido à sua determinação por comparação com a água pelo método do picnómetro. Esta propriedade é essencial para a determinação do peso de amostras, sendo utilizada nos cálculos associados ao método do rendimento.

3.1.6 PVC

A concentração de pigmentos em volume, conhecida pela sigla PVC referente à designação em inglês *pigment volume concentration*, pode ser definida como o rácio percentual entre a soma do volume dos pigmentos e das cargas e o volume total da matéria não volátil. A equação 3.1 descreve esta relação.

$$PVC (\%) = \frac{V_{pigmentos} + V_{cargas}}{V_{pigmentos} + V_{cargas} + V_{resina}} * 100 = \frac{V_{pigmentos} + V_{cargas}}{V_{total}} * 100 \quad (3.1)$$

O PVC assume particular relevância quando relacionado com o PVC crítico, também designado por CPVC - *critical pigment volume concentration*. O CPVC pode ser definido como sendo o valor do PVC a partir do qual as partículas sólidas do filme se tocam, deixando de estar totalmente envolvidas pela resina, mudando radicalmente as propriedades do filme. [3]

Existem duas formas de relacionar estas duas grandezas. A primeira é o rácio direto entre o PVC e o CPVC, na forma percentual, denominado por valor-Q. A equação 3.2 descreve esta relação:

$$Q = \frac{PVC}{CPVC} \quad (3.2)$$

A segunda consiste na razão entre a massa de pigmento e de ligante (resina), de acordo com a equação 3.3:

$$\text{razão pigmento/ligante} = \frac{m_{\text{pigmento}}}{m_{\text{resina}}} \quad (3.3)$$

No entanto, esta relação é desaconselhada no caso de revestimentos com dois ou mais pigmentos devido à provável diferença de densidade entre ambos. Este problema não se coloca no âmbito da presente dissertação pelo facto de todos os revestimentos conterem apenas um pigmento na sua formulação. [4]

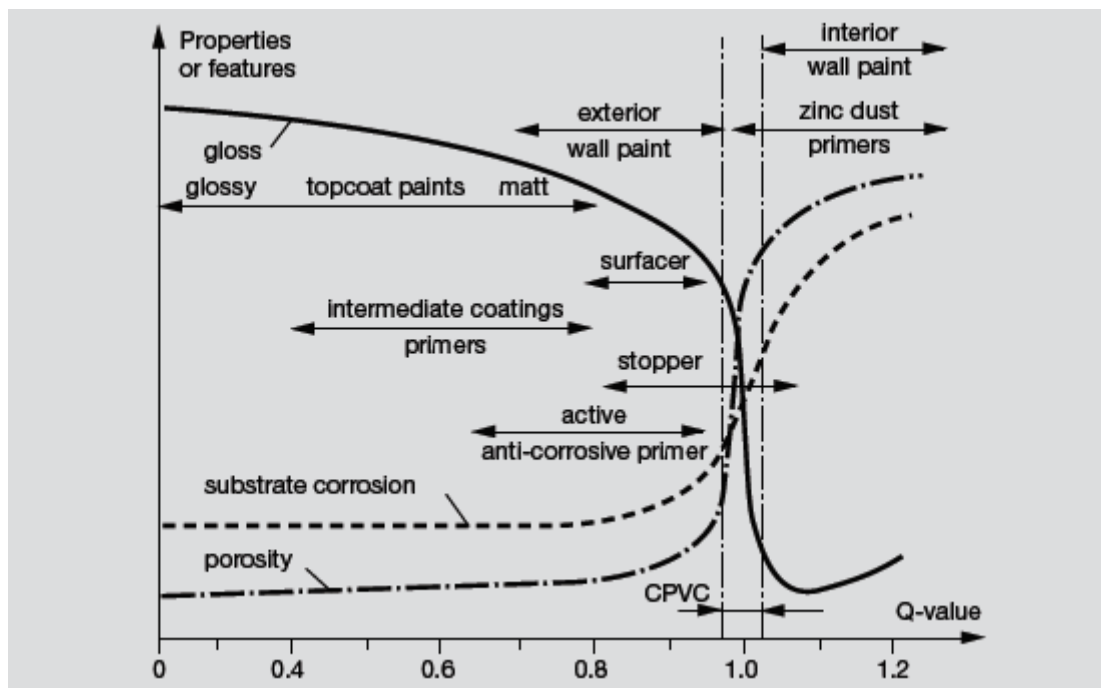
Num revestimento, todas as partículas de pigmentos e cargas estão envolvidas por uma camada de resina adsorvida à qual se dá o nome de adsorvato. A quantidade de resina adsorvida depende da área específica das partículas, aumentando uma com o aumento da outra. Assim, o volume total de resina é geralmente maior que o volume adsorvido, dando-se à diferença entre o volume total e o volume adsorvido o nome de volume livre. [4]

Para um PVC nulo, o filme será apenas constituído pela resina ($V_{\text{pigmentos}} = V_{\text{cargas}} = 0$). Para baixos valores de PVC, os revestimentos obtidos são caracterizados por um alto brilho e impermeabilidade à água. À medida que o PVC vai aumentando, a quantidade de resina livre vai diminuindo gradualmente, havendo uma consequente perda de brilho, sendo o revestimento semi-brilhante ou mate. Sendo atingido o CPVC, as partículas sólidas estarão no último ponto em que teoricamente não se tocam e estarão separadas apenas pelas finas camadas de adsorvato, sendo o volume de resina livre igual ao volume dos espaços entre os sólidos, e apresentando o revestimento um aspeto mate. Após ultrapassagem do CPVC, o volume de resina livre já não é suficiente para preencher por completo o espaço intraparticular, encontrando-se a maioria da resina adsorvida. Os interstícios estarão então preenchidos por ar, aumentando a porosidade e tornando a coesão conferida pela matriz polimérica mais fraca, num revestimento que agora será mate. De notar que, apesar de o tamanho das partículas das cargas ser relativamente uniforme, o mesmo não acontece com os pigmentos, o que permite que com o sucessivo empacotamento as partículas mais pequenas de pigmento se encontrem nos interstícios das partículas maiores. [4]

Como já referido, a diferença de propriedades entre os vários valores de PVC deve ser vista tendo em consideração o afastamento em relação ao CPVC. Na prática, este valor considera-se atingido a um valor Q de cerca de $\pm 5\%$, podendo dentro desta gama as características ser alteradas radicalmente com variações muito pequenas de PVC. A tabela 6 representa a forma como variam o brilho, a corrosão do substrato e a porosidade em função do valor Q para um revestimento genérico, estando assinaladas as gamas onde se encontra o CPVC e em que cada

tipo de revestimento se encontra. De notar a brusca mudança de comportamento que se verifica na zona relativa ao CPVC.

Tabela 6 - Variação do brilho, da corrosão do substrato e da porosidade em função do valor Q_c com indicação da gama em que se encontram vários tipos de revestimento. (retirado de Brock T., Groteklaes M. e Mischke P., European Coatings Tech Files - European Coatings Handbook) [4]



3.1.7 Absorção de Óleo

O valor da absorção de óleo indica a quantidade de óleo de linhaça absorvido pelas partículas de pigmentos e/ou cargas, em g óleo/100 g partículas. Este valor será tanto maior quanto maior for o tamanho das partículas e a sua oleofilicidade, pode ir desde 5 g/100 g para cargas inorgânicas, até 100 g / 100 g de pigmento. [4]

A absorção de óleo está diretamente relacionada com a área específica da partícula, que por sua vez é tanto maior quanto menor for o tamanho da partícula, representando o rácio entre o volume de uma partícula e a área exterior da mesma, na qual ocorrerá a absorção do óleo. [4]

As partículas nodulares terão menor valor de absorção de óleo em comparação com as lamelares, precisamente devido á menor área específica. [5]

3.1.8 Bases

A formulação de cada revestimento advém sempre de uma base, que define a quantidade de partida de TiO_2 , influenciando assim a cor que a formulação final do revestimento poderá ter.

Existem quatro bases, cuja quantidade de TiO_2 e coloração do produto final estão explícitos na tabela 7. De notar que a quantidade de TiO_2 indicada é apenas qualitativa.

Tabela 7 - Conteúdo em TiO_2 e coloração do produto final característicos de cada base.

Base	Conteúdo de TiO_2	Coloração do produto final
Branco	Alto	Branco
P	Médio	Branco ou cores claras
D	Baixo	Cores intermédias
Tr	Nulo	Preto

Apenas bases brancas e P foram utilizadas na formulação dos revestimentos analisados, visto que a influência da pigmentação não fez parte do estudo previsto.

3.2 Métodos de Ensaio

3.2.1 Método da Determinação do Poder de Cobertura

3.2.1.1 Descrição do método

Este método avalia a capacidade de uma tinta de cobrir o substrato sobre o qual é aplicada, através da propriedade denominada poder de cobertura.

O rendimento define-se como sendo a área de substrato coberto por volume de tinta utilizado, sendo genericamente expresso em m^2/L . Quanto mais alto for o rendimento, maior área de superfície será possível cobrir por litro de tinta, a uma certa opacidade. A NP 4407:2001 define que o revestimento é avaliado através dos valores obtidos em duas situações-limite: o valor do rendimento para a obtenção de uma camada com opacidade igual a 98%, e o valor da opacidade do revestimento para um rendimento igual a $20 \text{ m}^2/\text{L}$. [9]

Para aplicação deste método foi seguida a norma NP 4407:2001, tendo sido efetuadas pequenas alterações quando considerado necessário, sendo oportunamente mencionadas.

A norma prevê a utilização de dois tipos de substrato - folhas de poliéster e cartas de contraste - sendo os resultados obtidos igualmente válidos. A carta de contraste terá uma secção branca e uma secção preta, incidindo a medição da opacidade sobre ambas. A folha de poliéster será por natureza transparente e para a medição da opacidade deverá ser colocada uma carta de

contraste por detrás da superfície com tinta, colocando água no espaço entre ambas de forma a diminuindo o erro da leitura. Isto permite que, ao contrário do que acontece com as cartas de contraste, a medição da opacidade nas folhas de poliéster incida precisamente sobre a mesma superfície de tinta, quer em branco quer em preto, deslocando a carta de contraste. Como tal, o erro associado à medição será reduzido. No entanto, como é perceptível, esta medição é mais trabalhosa, sendo necessário ter especial cuidado como manuseamento da água de forma a não molhar a superfície revestida.

De acordo com a norma NP 4407, é possível determinar os valores pretendidos aplicando-se tinta a três espessuras húmidas diferentes e relacionando-se os valores dessas mesmas espessuras com a respetiva leitura da opacidade. Sendo a reta de regressão obtida validada a valor dos resíduos superior a 0,95, e sabendo que o rendimento é igual ao inverso da espessura húmida, obtém-se então a relação entre a opacidade e o rendimento. O cálculo destes valores será explicado em maior detalhe posteriormente.

A partir do material disponível no laboratório, começou-se por avaliar a relação entre a qualidade de resultados e a facilidade de obtenção dos mesmos entre três diferentes substratos: folhas de poliéster, cartas de contraste da marca A e cartas de contraste da marca B. Por qualidade de resultados entende-se um mais alto valor do rendimento, visto que a norma aceita os resultados da aplicação em qualquer substrato. Concluiu-se então que o rendimento mais alto corresponde à aplicação em folhas de poliéster, seguido da aplicação em cartas de contraste das marcas B e A, respetivamente. No entanto, à subjacente medição das opacidades está associada uma maior dificuldade de leitura para as folhas de poliéster, como se explicou anteriormente. Portanto, optou-se por realizar todos os testes relativos a este método usando cartas de contraste da marca B.

Determinado o substrato a utilizar, procedeu-se à aplicação dos produtos seguindo a NP 4407:2001. Para tal, optou-se por utilizar quatro aplicadores, de espessuras nominais 75 μm , 100 μm , 125 μm , 150 μm , sabendo que a espessura húmida na prática terá sempre um valor inferior. Genericamente, a apenas três dos quatro aplicadores corresponderá uma camada de tinta de espessura entre 50 μm a 100 μm , pelo que a reta de regressão linear será obtida a partir dos resultados dos mesmos.

Após a aplicação, deixa-se secar por um período de 24 horas. De seguida, e de acordo com a NP 4407:2001, recorta-se um quadrado de dimensões 60x60 mm a partir do centro da carta de contraste e através da relação entre o peso do recorte com e sem tinta calcula-se o peso da tinta. É possível então determinar a espessura húmida a partir da qual se irá obter a reta de regressão linear.

Os valores do rendimento a razão de contraste 0,98 e razão de contraste a rendimento 20 m^2/L são então determinados a partir da reta de regressão, sendo o valor final obtido a partir da

média dos três conjuntos de valores. Apesar da NP 4407:2001 não o exigir explicitamente, optou-se por rejeitar um conjunto cujo valor estivesse afastado da média dos dois restantes a um valor relativo acima de 5%. De lembrar que a NP 4407:2001 apenas exige dois conjuntos válidos de resultados.

3.2.1.2 Método de Cálculo do Rendimento

À determinação do peso do recorte com camada de tinta, seguiu-se o cálculo da massa superficial de película seca, em g/cm². Este cálculo consiste basicamente na divisão pela área do recorte da subtração simples entre os pesos do cartão com e sem tinta. No entanto, de forma a minimizar o erro associado aos pesos variáveis das cartas de contraste, acrescenta-se uma parcela relativa a esse mesmo ajuste. A expressão utilizada é a seguinte:

$$\rho_A = \frac{m_4 - m_3 \times \frac{m_2}{m_1}}{A} \quad (3.4)$$

Sendo:

- ρ_A : massa superficial de película seca, em g/cm²;
- m_1 : massa média das três cartas de ensaio em branco, por espessura nominal, em g;
- m_2 : massa média das doze cartas de ensaio em branco, por espessura nominal, em g;
- m_3 : massa média de cada parte recortada da carta em branco, em g;
- m_4 : massa média de cada parte recortada da carta revestida, em g.
- A : área do recorte, em cm²

De seguida, efetuou-se o cálculo da espessura da película húmida da tinta, no qual são consideradas características da tinta como a massa volúmica e o teor de sólidos através da seguinte relação:

$$t = \frac{\rho_A}{\rho \times RS} \times 10^2 \quad (3.5)$$

Em que:

- t : espessura da película húmida, em mm;
- ρ_A : massa superficial de película seca, em g/cm²;
- ρ : massa volúmica da tinta, em g/cm³;
- RS : teor de matérias não voláteis na tinta, em percentagem, em massa.

Tendo-se medido a opacidade de cada aplicação, é então possível relacionar a espessura húmida com a opacidade de forma aproximadamente linear, obtendo-se assim a reta de regressão a partir da qual se determinarão os valores pretendidos. [9]

3.2.1.3 Norma NP 13300

Optou-se por comparar os valores obtidos experimentalmente pelo método do rendimento com os indicados nas respetivas fichas técnicas, que por sua vez foram avaliados a partir da NP 13300. Esta norma classifica as tintas de acordo com a opacidade obtida a partir dos valores da gama de rendimentos especificada na ficha técnica, o que significa que duas tintas com a mesma gama especificada poderão apresentar diferente poder de cobertura para o mesmo rendimento. As classes são definidas da seguinte forma:

- Classe 1: rendimento > 99,5%
- Classe 2: 98% < rendimento < 99,5%
- Classe 3: 95% < rendimento < 98%
- Classe 4: rendimento < 95%

A classe de acordo com a NP 13300 foi determinada a partir do método de cálculo do rendimento, substituindo-se o valor de $20 \text{ m}^2/\text{dm}^3$ indicado pela NP 4407 pela média dos valores mínimo e máximo da gama de rendimentos constante da ficha técnica. A opacidade a esse valor determina a classe da tinta avaliada. [8]

A NP 13300 abrange vários outros testes de aferição de características de tintas que não são relevantes no contexto da presente dissertação, pelo que não serão abordados.

De notar que as classes definidas são muito dependentes da gama de rendimentos especificada na ficha técnica. Portanto, a classe de cada tinta de acordo com esta norma apenas permite comparar as tintas entre si caso a gama de rendimento especificada seja a mesma.

3.2.2 Método da Determinação da Permeabilidade ao Vapor de Água

A permeabilidade ao vapor de água é uma propriedade que avalia a capacidade de um revestimento reter o vapor de água em ambientes húmidos, característica essa de extrema importância para o setor das tintas. Um produto que seja menos permeável ao vapor de água estará mais suscetível à acumulação de humidade na sua superfície, com consequente perda de qualidade do revestimento.

A implementação deste método teve por base o método de ensaio MR 502 da Resiquímica, que foi elaborado a partir da norma NP EN ISO 7783:2001, tendo-se optado por fazer ligeiras alterações que são oportunamente mencionadas.

O método consiste na aplicação de tinta sobre um substrato poroso, que será então colocado na superfície aberta de um frasco de metal circular, dentro do qual se encontra uma solução

aquosa sobressaturada. A permeabilidade ao vapor de água da camada é avaliada através da alteração diária do peso da solução interior, ou seja, pelo nível de evaporação da solução verificado. É também determinada a espessura equivalente de ar, que corresponde à espessura de uma camada de ar estático com a mesma permeabilidade ao vapor de água que o revestimento estudado. [10]

De acordo com o método MR 502, utilizaram-se como substrato folhas de cartolina CARX. Estas cartolinas são porosas, pelo que ocorrerá absorção da camada de tinta aplicada, contribuindo para a diminuição da camada de película seca em relação à espessura nominal. No entanto, a espessura da camada não faz parte dos cálculos, pelo que a situação descrita é considerada desprezável para a determinação do resultado final. De notar que impedir a absorção da tinta por parte do substrato, utilizando por exemplo um verniz como no caso das cartas de contraste, implicaria acrescentar uma resistência extra à evaporação da solução, diminuindo a influência da camada de tinta e alterando assim os resultados. A resistência à evaporação conferida pelo substrato utilizado foi considerada desprezável.

Para a realização deste ensaio pressupõe-se a aplicação de uma camada de tinta de espessura seca considerável, nomeadamente 800 μm , de acordo com o método. No entanto, optou-se por utilizar um aplicador retangular de espessura nominal 400 μm de forma a facilitar a secagem da tinta e assim evitar possíveis casos de fissuração devido ao aumento da resistência à evaporação com a profundidade da camada. Foi utilizado um aplicador automático para efetuar estas aplicações, de forma a atenuar possíveis imprecisões inerentes às aplicações efetuadas por um operador humano e às efetuadas com um aplicador deste tipo, tentando desta forma minorar o erro e obter resultados mais fiáveis e reprodutíveis.

Após 24 horas de secagem, cortou-se um pedaço do substrato com 9 cm de diâmetro, tendo-se colocado na parte aberta do frasco de metal com a camada de tinta voltada para o exterior. O recorte foi fixado à lata através da aplicação de silicone, funcionando como vedante e garantindo assim que a solução no interior apenas poderá evaporar através da camada de tinta. A solução preparada é sobressaturada de dihidrogenofosfato de amónio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ na proporção 45 g de sólido por 100 ml de água destilada, tendo sido colocados 150 g de solução em cada frasco.

Os valores do peso da solução são registados diariamente, aproximadamente à mesma hora, durante 14 dias, tempo em que as latas permanecem na sala de temperatura e humidade controladas, a $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$. Relaciona-se então a diferença entre cada um dos pesos medidos e o peso inicial com a área exposta do revestimento e o tempo, determinando-se assim a permeabilidade ao vapor de água para cada dia.

É também calculada a espessura equivalente de ar, que pode ser definida como sendo a camada de ar estático que tem igual taxa de transmissão de vapor de água que o revestimento testado, nas mesmas condições. [10]

Os valores finais destes dois parâmetros para cada tinta são dados pela média dos últimos quatro resultados, em oposição ao indicado no MR 502, que seria a média entre os resultados ao 7.º e ao 14.º dias, de forma a evitar que um tempo de secagem incompleto do revestimento pudesse afetar os resultados obtidos para o 7.º dia e assim acrescentar um erro evitável.

3.2.2.1 Método de Cálculo e Classificação Associada

A partir dos valores do peso registados é possível calcular a permeabilidade ao vapor de água, PVA, em cada ponto, em g/(m².h), a partir da seguinte relação:

$$PVA = \frac{P_0 - P_n}{A \times 24 \times n} \quad (3.6)$$

Em que:

- P_0 : peso inicial da solução (g)
- P_n : peso da solução após n dias
- n : número de dias de ensaio, multiplicado por um fator de 24 de forma a converter de dias para horas
- A : área da superfície aberta lata (m²) = 0,00502 m²

Estando determinado este valor, procede-se então à determinação da espessura equivalente de ar, S_d , em m, utilizando a seguinte expressão:

$$S_d = \frac{\delta_{ar} \times \Delta p}{PVA} \quad (3.7)$$

Em que:

- δ_{ar} : coeficiente de permeação do vapor de água no ar = $7,02 \times 10^{-4}$ g/(m.h.Pa)
- Δp : diferença de pressão de vapor no interior do recipiente de lata = 1207 Pa
- PVA : permeabilidade ao vapor de água (g/(m².h))

A dedução da equação (3.7), assim como as simplificações feitas, encontram-se no Anexo A da NP EN ISO 7783:2001.

A partir dos valores calculados, agrupa-se então as tintas em três classes, de acordo com a sua permeabilidade [10]:

- Classe I: elevada (para valores de $S_d < 0,14$ m e de $PVA > 6$ g/(m².h))
- Classe II: média ($0,14$ m $< S_d < 1,4$ m e de $0,6$ g/(m².h) $> PVA > 6$ g/(m².h))

- Classe III: baixa (para valores de $S_d > 1,4$ m e de $PVA < 0,6$ g/(m².h))

3.2.3 Método da Avaliação da Resistência à Alcalinidade dos Ligantes Hidráulicos

Este método avalia a capacidade de um revestimento resistir ao contacto com soluções alcalinas, resultantes da interação da água com o substrato sobre o qual se fez a aplicação. Pode ser considerado um alcali qualquer composto com propriedades altamente básicas que ionize facilmente em solução aquosa, de pH obrigatoriamente superior a 7. [7]

É um método essencialmente qualitativo, visto as características serem aferidas por via sensorial e não por cálculos numéricos.

Para a realização prática deste teste foi seguida a norma NP 4378:2015, Anexo A, sendo qualquer desvio à norma prontamente explicitado e justificado.

De forma a realizar o ensaio, foi feita uma argamassa com traço cimento/areia 1:2 e razão água cimento de 0,43, tendo sido colocada num molde e deixado a secar por um período de 28 dias na sala de ambiente controlado, a $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 5\%$. A norma refere que os blocos deveriam inicialmente ser colocados durante sete dias numa sala a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $95\% \pm 5\%$ de humidade relativa, mas tal não foi possível devido à inexistência de uma sala nessas condições. Tal não deverá afetar largamente os resultados devido ao alto período de secagem. A dimensão dos blocos era de 90 mm x 70 mm x 25 mm, em contraste com a norma, que indicava dimensões de 150 mm x 150 mm x 25 mm. Optou-se por blocos mais pequenos de forma a facilitar tanto a secagem prevista da argamassa como a penetração da água nos mesmos durante a imersão.

Após escovar as partículas soltas, foi aplicado um primário, pigmentado a azul. A pigmentação do primário teve como objetivo a sua diferenciação em relação ao filme, de forma a ser possível distinguir a eventual ocorrência de qualquer fenómeno sobre o primário ou sobre a tinta de acabamento. Após 24 horas de secagem, aplicou-se a primeira demão de cada tinta, dois blocos por tinta. Após novas 24 horas de secagem, aplicou-se a segunda demão, deixando-se secar durante 7 dias. Ao mesmo tempo que se realizaram as aplicações, foram também pintados dois blocos extra, nas mesmas condições, com amostras das tintas, servindo como controlo.

Cada par de blocos foi então colocado ao mesmo tempo em tinas. A norma sugeria que fossem colocadas varetas de vidro de diâmetro inferior a 0,5 cm de forma a não limitar absorção de água pela base. No entanto, optou-se por uma solução mais prática, que consistiu na colocação de uma esponja na base da tina, permitindo assim que a água estivesse em contacto com a base em todos os pontos, após saturação da esponja. Adicionou-se então água até o nível se encontrar a cerca de 5 mm da superfície revestida. Após 48 horas, verificou-se a existência ou não de empolamentos, diferenças de cor (amarelecimento) e pegajosidade, por comparação

com as aplicações de controlo. A mesma verificação voltou a ser feita após 24 horas de secagem.

O ataque alcalino ao revestimento implica uma reação de saponificação/hidrólise entre os álcalis e o polímero do qual é feita a resina, ocorrendo uma degradação do mesmo. A pegajosidade será consequência de um ataque alcalino fraco, enquanto que a descoloração da qual resulta o amarelecimento será sinal de um ataque alcalino forte. [11]

3.3 Produtos Selecionados

A seleção dos produtos a caracterizar teve por base a importância económica dos mesmos para a empresa, assim como as diferenças de composição entre eles cujas diferenças práticas seria interessante explorar. Pretende-se concluir acerca das razões pelas quais apresentam as características aferidas, nomeadamente em termos de composição, e de que forma poderão ser melhoradas, se necessário. Foram também avaliadas as características de um esmalte aquoso, de forma a verificar eventuais diferenças de comportamento em relação às tintas de emulsão, assim como de uma tinta da concorrência, não só como termo de comparação mas também numa tentativa de estimar a composição de uma tinta de emulsão de formulação desconhecida, a partir dos ensaios realizados.

A tabela 8 indica quais os nomes dados aos revestimentos estudados, assim como as características gerais de cada um. De forma a simplificar, o esmalte aquoso estudado será igualmente designado por tinta.

Tabela 8 - Descrição dos produtos estudados.

Tintas	Base	Resina	Brilho	Aplicação e outras informações
A	P	Estireno-acrílica	Semi-brilhante	Rebocos interiores
B	Br	Vinílica	Mate	Rebocas interiores e exteriores
C	Br	Acrílica	Mate	Rebocos exteriores novos ou previamente pintados
D	Br	Vinílica	Mate	Rebocos interiores e exteriores
E	P	Vinílica	Mate	Rebocos interiores ou exteriores
F	Br	Estireno-Acrílica	Mate	Paredes interiores e exteriores
G	P	Acrílica	Brilhante	Pintura de madeiras e metais, interiores e exteriores.
H	Br	Estireno-Acrílica	Mate	Paredes interiores e exteriores
I	Br	Estireno-acrílica	Mate	Rebocos interiores e exteriores

Em adição, será necessário ter em conta as seguintes considerações:

- A tinta B tem a mesma percentagem de resina na sua formulação que a tinta I, diferindo no tipo de resina usada.
- A tinta H é semelhante à tinta I, diferendo apenas na quantidade de resina, cerca de metade.
- A tinta F é pertencente à concorrência, sendo, portanto desconhecida a formulação, assim como parâmetros tais como o PVC e o CPVC. O brilho e a resina são constantes da ficha técnica do produto.
- A tinta G corresponde ao esmalte aquoso.

Na tabela 9 estão descritas as propriedades das tintas relevantes para caracterização das mesmas e para os cálculos efetuados.

Tabela 9 - Propriedades das tintas em estudo.

Tintas	ρ (g/cm³)	RS (%)	PVC	CPVC
A	1,26	52,9	31,0	59,6
B	1,47	57,2	72,3	53,7
C	1,42	59,7	45,6	59,9
D	1,44	55,7	63,6	47,9
E	1,44	56,6	51,0	51,3
F	1,38	51,7	-	-
G	1,15	51,0	13,9	56,2
H	1,52	57,9	87,5	63,6
I	1,48	55,7	73,9	53,7

4 Resultados e Discussão

Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos para cada ensaio realizado, seguidos da interpretação dos mesmos.

4.1 Determinação do Poder de Cobertura

De forma a simplificar a discussão dos resultados, o rendimento obtido para opacidade de 98% será apenas referido como rendimento. Por sua vez, a opacidade obtida para rendimento 20 m²/L será apenas referida como opacidade. Os valores obtidos para este ensaio são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 - Resultados obtidos para o ensaio da determinação do poder de cobertura

Tintas	Gama de valores do rendimento previsto na ficha técnica (m ² /L)	Opacidade obtida para a média dos extremos da gama de valores do rendimento previsto (%)	Classe de acordo com a NP13300	Opacidade obtida para rendimento 20 m ² /L (%)	Rendimento obtido para opacidade de 98% (m ² /L)
A	12 - 16	91,5	4	86,8	9,80
B	10 - 14	96,6	3	93,3	10,2
C	10 - 12	98,5	2	92,7	11,5
D	10 - 14	96,0	3	93,5	9,00
E	10 - 14	95,9	3	91,4	10,1
F	10 - 14	96,7	3	95,5	8,50
G	8 - 10	99,7	1	90,1	9,90
H	8 - 10	99,8	1	93,1	10,5
I	10 - 12	97,0	3	93,8	9,60

Verifica-se logo à partida que todos os valores do rendimento se situam acima dos 6 m²/L, o que significa que são considerados aceitáveis de acordo com a NP 4378:2015.

Relativamente às tintas B e I, com composição praticamente igual, mas resinas diferentes, não se verificou um desvio significativo entre os valores obtidos, sendo, portanto, os resultados muito próximos. É possível então concluir que o tipo de resina não afeta significativamente o rendimento.

A tinta H tem metade da quantidade de resina da tinta I (mesma resina). A tal não correspondeu um desvio significativo dos valores obtidos para o rendimento, pelo que se conclui que a quantidade de resina não afeta significativamente este parâmetro.

A partir dos cálculos relativos à tinta G, correspondente ao esmalte aquoso, verifica-se que o valor da opacidade é particularmente baixo, o que indica um fraco poder de cobertura a espessuras baixas. Por seu lado, o valor do rendimento não diverge significativamente as restantes tintas.

A tinta H possui uma quantidade de pigmento de apenas 5,7%, sendo que todas as restantes contêm entre o dobro e o quádruplo desta quantidade. Pode-se, no entanto, verificar que tal não afetou o rendimento obtido, pelo que se pode concluir que a percentagem de pigmento, por si só, não afeta necessariamente o rendimento. Fatores como a presença de cargas de talco, possível boa dispersão dos sólidos na resina devido à interação entre as cargas de carbonato de cálcio e talco poderão ter contribuído para o valor do rendimento.

Determinou-se que a tinta A está classificada como classe 4 de acordo com a NP 13300, o que significa que para o rendimento especificado na ficha técnica, a opacidade da camada será inferior a 95%. Optou-se então por reformular o produto através da adição de pigmento, de forma a verificar de que forma a opacidade irá variar consoante a quantidade de pigmento adicionada. Será também verificada a possibilidade de o produto reformulado se encontrar numa classe superior, de acordo com a NP 13300.

4.1.1 Reformulação da Tinta A

De forma a aumentar o rendimento, optou-se por adicionar TiO_2 em quantidades sucessivamente crescentes e verificar as diferenças entre as opacidades obtidas em cada adição.

Foram colocados 200 gramas de tinta A em cada frasco, num total de 5 frascos diferentes. A cada um foi adicionado TiO_2 em quantidades sucessivamente maiores, nomeando-se os frascos por ordem alfabética, de A a E. Efetuaram-se três aplicações de cada em carta de contraste, assim como de tinta A sem adição de pigmento, a 125 μm . Foram então medidas as opacidades, considerando-se válidos quaisquer dois ou três resultados com desvio inferior a 0,3%.

A pasta de titânio adicionada possui um conteúdo de TiO_2 de cerca de 70% em peso.

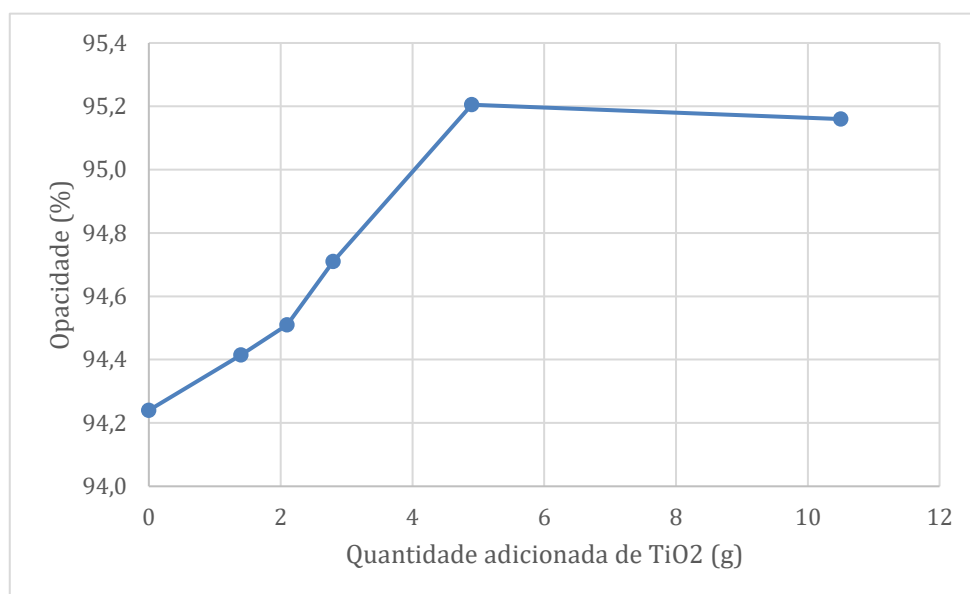
Os valores das opacidades determinados estão explícitos na tabela 11:

Tabela 11 - Valores de opacidade obtidos a 125 μm para a tinta e para cada uma das reformulações.

Frasco	Pasta de titânio adicionada (g)	Quantidade de TiO_2 adicionada (g)	% TiO_2 na formulação	Opacidade a 125 μm
-	0	0	15,3	94,2
A	+ 2	+ 1,4	16,5	94,4
B	+ 3	+ 2,1	17,0	94,5
C	+ 4	+ 2,8	17,6	94,7
D	+ 7	+ 4,9	19,2	95,2
E	+ 15	+ 10,5	23,3	95,2

A partir dos resultados, obteve-se o gráfico 1, que relaciona a opacidade lida com a quantidade adicionada de TiO_2 em peso:

Gráfico 1 - Relação entra a opacidade determinada e a quantidade de pigmento adicionada.



É possível verificar que houve uma subida da opacidade com o aumento da quantidade de TiO_2 , tendo havido uma subida algo acentuada até aproximadamente às 5 gramas, estabilizando em seguida. Esta estabilização era previsível devido ao facto de o efeito de aglomeração do pigmento se sobrepor ao efeito de opacificação a partir de uma determinada concentração. Para quantidades altas de pigmento adicionadas, verifica-se uma ligeira descida da opacidade,

justificável pela já mencionada aglomeração dos sólidos na resina, com consequente diminuição dos índices refrativos e perda de opacidade. No entanto, e apesar da descida estar teoricamente prevista, também é possível que a sua ocorrência na prática se tenha devido ao erro associados à medição, tendo em consideração a muito baixa diferença de valores.

Conclui-se que o frasco D contém a reformulação com maior opacidade, tendo então o seu conteúdo sido avaliado pelo método do rendimento de forma a comparar com os resultados obtidos para a tinta A, original.

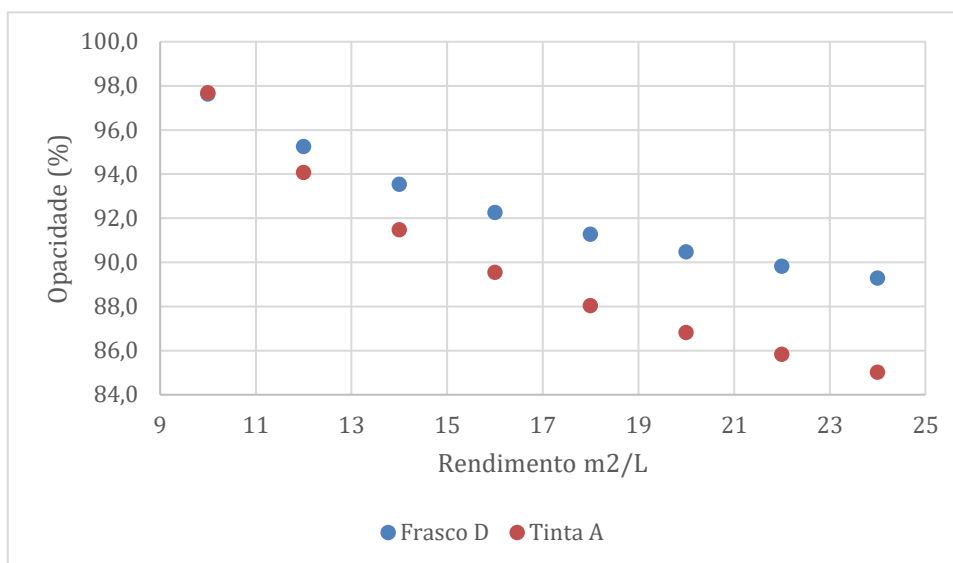
A tabela 12 apresenta os valores obtidos para a reformulação constante no frasco D, assim como os valores já apresentados para a tinta A. A gama de valores do rendimento previsto é a mesma, constante da ficha técnica da tinta A.

Tabela 12 - Comparação entre os valores obtidos para o frasco D e para a tinta A.

	Frasco D	Tinta A
Opacidade obtida para a média dos extremos da gama de valores do rendimento previsto (%)	93,5	91,5
Classe de acordo com a NP13300	4	4
Opacidade obtida para rendimento 20 m ² /L (%)	90,5	86,8
Rendimento obtido para opacidade de 98% (m ² /L)	9,7	9,8

O gráfico 2 permite comparar a performance das duas formulações, relacionando a opacidade de cada com sucessivos valores de rendimento.

Gráfico 2 - Comparação entre os valores da opacidade obtidos para os mesmos rendimentos para o Frasco D e a Tinta A.



A partir dos resultados, é possível verificar a subida da opacidade em 3,7 pontos percentuais. Por seu lado, o rendimento para 98% de opacidade não sofreu alterações significativas. Assim, é possível concluir que a adição de pigmento não influencia o valor para o qual tende o rendimento para opacidades altas, melhorando, por sua vez, a opacidade da tinta a rendimentos altos. No entanto, esta melhoria não é suficiente para que ocorra uma reclassificação da tinta de acordo com a NP 13300, mantendo-se a classe 4.

4.2 Determinação da Permeabilidade ao Vapor de Água

Os resultados obtidos para o método da permeabilidade ao vapor de água estão representados na tabela 13:

Tabela 13 - Resultados obtidos para a determinação da permeabilidade ao vapor de água

Tintas	Resultados para os três frascos			Resultados para os frascos validados			Classes
	Espessura equivalente de ar, S_d (m)	Permeabilidade ao vapor de água, PVA ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)	Desvio padrão relativo ao PVA, σ	Espessura equivalente de ar, S_d (m)	Permeabilidade ao vapor de água, PVA ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)	Desvio padrão relativo ao PVA, σ	
A	0,30	2,80	0,03	0,30	2,80	0,03	II
B	0,06	14,3	0,07	0,06	14,3	0,07	I
C	0,35	2,41	0,23	0,35	2,41	0,23	II
D	0,10	8,20	0,19	0,10	8,10	0,07	I
E	0,28	3,05	0,32	0,28	3,05	0,32	II
F	0,09	9,16	0,25	0,09	9,30	0,10	I
G	0,97	0,88	0,02	0,97	0,88	0,02	II
H	0,07	12,6	0,55	0,07	12,3	0,05	I
I	0,09	8,92	0,05	0,09	8,92	0,05	I

A permeabilidade ao vapor de água está largamente relacionada com o PVC de cada tinta, pois as partículas sólidas constantes na resina promovem a passagem do vapor de água. A permeabilidade ao vapor de água será, genericamente, tanto maior quanto maior for o valor do PVC. No entanto, a presença de cargas com formatos e tamanhos complementares poderá facilitar a passagem do vapor de água devido à diminuição do tamanho dos interstícios e consequente empacotamento mais homogêneo dos sólidos, o que pode levar a que tintas de menor PVC apresentem maior permeabilidade que outras.

Após o início do teste, esperava-se uma diminuição dos valores do peso lido até ocorrer uma estabilização, momento a partir do qual qualquer a diferença entre o peso lido e o peso inicial seria sempre praticamente constante, resultando em valores de PVA e S_d igualmente constantes. Esta estabilização é necessária pois numa fase inicial, tanto a tinta aplicada como o silicone ainda poderão não estar totalmente secos, influenciando a secagem dos mesmos o peso lido.

A tabela 14 relaciona o PVC de cada tinta com o valor da PVA obtida, por ordem crescente:

Tabela 14 - Relação entre o PVC e a PVA para cada tinta.

Tinta	PVC	PVA	Classe
G	13,9	0,88	II
A	31,0	2,80	II
C	45,6	2,41	II
E	51,0	3,05	II
D	63,6	8,10	I
B	72,3	14,3	I
I	73,9	8,92	I
F	-	9,30	I
H	87,5	12,2	I

Verifica-se que ao aumento do PVC corresponde quase sempre um aumento da PVA, como seria de esperar. Tal apenas não se verifica em duas tintas, por razões distintas. A tinta A apresenta maior PVA que a tinta C devido à presença na sua formulação de cargas com partículas sólidas mais finas, essenciais para conferir ao revestimento o seu brilho característico. Estas partículas finas preencherão o espaço entre as partículas maiores, onde apenas haveria resina, pouco ou nada permeável à água, tornando o filme mais homogêneo e facilitando assim a passagem do vapor de água. Por seu lado, a tinta B apresenta um valor da PVA particularmente alto devido ao fato de a diferença dos pesos medidos não ter estabilizado, o que tornou o ensaio inconclusivo em relação a esta tinta. Teoricamente, o valor da PVA para a tinta B dever-se-ia situar entre os valores das tintas D e I, um pouco mais próximos desta última.

Como seria de esperar, a tinta G tem o menor valor da permeabilidade devido à alta quantidade de resina presente. De notar que esta tinta não tem qualquer quantidade de cargas, pelo que os sólidos presente serão na sua maioria correspondentes apenas ao pigmento. Os valores encontram-se muito próximos do limite entre as classes II e III, sendo a diferença de pesos verificada na ordem das décimas de grama, após estabilização.

Em oposição, a tinta H apresentou um valor elevado da PVA devido à alta quantidade de cargas presentes na formulação, bastante superior à quantidade de resina.

4.3 Método da Resistência à Alcalinidade dos Ligantes Hidráulicos

Os resultados obtidos para o método da resistência à alcalinidade dos ligantes hidráulicos estão representados nas tabelas 15 e 16:

Tabela 15 - Resultados obtidos para o método da resistência à alcalinidade após 48 horas de imersão

Tintas	Empolamento	Amarelecimento	Pegajosidade
A	Sim	Não	Não
B	Não	Não	Não
C	Sim	Não	Não
D	Não	Não	Não
E	Sim	Não	Sim
F	Não	Não	Não
G	Sim	Não	Não
H	Não	Não	Não
I	Não	Não	Não

Tabela 16 - Resultados obtidos para o método da resistência à alcalinidade após 24 horas de secagem

Tintas	Empolamento	Amarelecimento	Pegajosidade
A	Sim	Não	Não
B	Não	Não	Não
C	Sim	Não	Não
D	Não	Não	Não
E	Sim	Não	Não
F	Não	Não	Não
G	Sim	Não	Não
H	Não	Não	Não
I	Não	Não	Não

Das características avaliadas de acordo com a norma NP 4378:2015 - Anexo A, questiona-se a influência direta entre um possível ataque alcalino e o empolamento, por se ter verificado uma correlação entre as tintas com menor permeabilidade ao vapor de água e a existência de empolamentos, que se deverão à incapacidade da água absorvida pela argamassa de permear através do revestimento. De notar que o nível de empolamento não foi o mesmo, relacionando a tabela 17 o PVC das tintas nas quais se verificou empolamento com a severidade do mesmo. Este último parâmetro foi dividido em três níveis - alto, médio e baixo - podendo as imagens relativas a cada um ser consultadas em anexo.

Tabela 17 - Relação entre o PVC de cada tinta e o nível do empolamento.

Tinta	PVC	Nível do Empolamento
G	13,9	Elevada
A	31,0	Média
C	45,6	Baixa
E	51,0	Média

De forma a interpretar a tabela 15, é importante referir que a tinta E foi a única a apresentar pegajosidade após 48 horas de imersão. É possível então verificar que a uma descida do nível de empolamento corresponde um aumento do PVC, com exceção do caso da tinta E. Assim, conclui-se que este parâmetro é influenciado mais diretamente pela permeabilidade do revestimento à água, com exceção dos casos em que ocorre um ataque alcalino forte o suficiente para provocar pegajosidade. Não foi possível, no entanto, aferir as razões porque tal sucede. Após 24 horas de secagem, não foi verificada qualquer diminuição do empolamento em nenhuma tinta.

Apenas se verificou a ocorrência de pegajosidade na tinta E. Tal ter-se-á devido tanto ao facto de a resina desta tinta ser vinílica, como à quantidade da mesma. Os polímeros vinílicos têm maior afinidade para a água, o que facilitará a reação de saponificação/hidrólise por contacto com a água alcalina. Comparando com os resultados obtidos para as tintas B e D, nas quais não se verificou qualquer pegajosidade, e respetivas formulações, verifica-se que estas duas tintas têm não só uma quantidade de resina mais baixa, em percentagem, mas também menor quantidade de sólidos (PVC mais próximo entre si e acima do CPVC). Resumindo, conclui-se que a pegajosidade ocorrida na tinta E se deve ao tipo de resina, à quantidade de resina, e à relativamente pouca presença de sólidos no filme. A pegajosidade desapareceu após 24 horas de secagem.

Não se verificou amarelecimento em qualquer uma das tintas.

Deste modo, conclui-se que as tintas avaliadas segundo o ensaio descrito pela NP 4378:2015 - Anexo A não são particularmente afetadas por ataque alcalino, com exceção da tinta E, da qual se conclui que as resinas vinílicas poderão ser mais suscetíveis ao dito ataque. Conclui-se igualmente que a ocorrência de empolamento estará mais relacionada com o PVC do que com a presença de álcalis, com exceção dos casos em que o ataque alcalino é forte o suficiente para provocar pegajosidade. Presume-se que um tempo de exposição consideravelmente maior seria benéfico na avaliação das características referidas na norma, possibilitando uma mais eficaz observação dos efeitos de um ataque alcalino.

5 Conclusões

Este trabalho permitiu concluir que todas as tintas estudadas são válidas de acordo com a NP 4378:2015 relativamente à determinação do poder de cobertura, realizado a partir da NP 4407:2001. Os cálculos efetuados permitiram concluir que a quantidade de resina na formulação não afeta o rendimento obtido, assim como a inexistência de uma relação necessária entre a quantidade de pigmento e este parâmetro. Através da comparação entre o rendimento obtido e o especificado na ficha técnica, foram definidas as classes de cada tinta de acordo com a NP 13300, tendo-se verificado que a tinta A estava englobada na classe mais baixa, a valores de opacidade bastante diferentes das restantes. A partir do estudo do efeito da adição de pigmento à tinta A, foi possível concluir que o pico da opacidade é atingido aproximadamente a partir dos 5 gramas de pigmento adicionado, sendo o valor de 95,2%. Verificou-se igualmente que a adição do pigmento afeta a opacidade da tinta para 20 m²/L de rendimento, mas tem um efeito praticamente nulo na determinação do rendimento para opacidade de 98%.

Relativamente à determinação da permeabilidade ao vapor de água, realizado com base na NP EN ISO 7783:2001, verificou-se uma relação entre os valores válidos obtidos e o PVC de cada tinta, aumentando ambos em simultâneo. Tal apenas não ocorreu para a tinta A, cujo o valor da PVA se esperava inferior ao da tinta C, tendo-se devido à existência de cargas de partículas finas que complementam as cargas de tamanhos maiores, melhorando o empacotamento dos sólidos na resina e, por consequência, diminuindo a resistência do filme à passagem do vapor de água.

A partir da avaliação da resistência aos álcalis dos ligantes hidráulicos, feito a partir da NP 4378:2015 - Anexo A, verificou-se que o empolamento verificado está diretamente relacionado com o PVC tintas, com o aumento deste parâmetro a levar à diminuição do nível de empolamento, o qual se deixa de verificar para tintas com PVC acima do crítico. A partir da já mencionada relação entre o PVC e a permeabilidade ao vapor de água, concluiu-se o empolamento se deve à maior ou menor dificuldade passagem de água e não a um ataque alcalino ao revestimento. No entanto, conjectura-se que a ocorrência de um ataque alcalino forte o suficiente para induzir pegajosidade poderá promover a formação de empolamentos, não tendo sido possível aprofundar esta ideia. Verificou-se a ocorrência de pegajosidade na tinta E, sinal de um ataque alcalino ligeiro, que se concluiu ser devido à maior afinidade da resina vinílica da tinta, assim como à maior quantidade de resina livre disponível.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo da presente dissertação passou pela avaliação das tintas escolhidas em relação ao poder de cobertura, permeabilidade ao vapor de água e resistência aos álcalis dos ligantes hidráulicos. Os objetivos foram atingidos para os dois primeiros ensaios, tendo-se obtido valores plausíveis que permitiram não só relacionar os resultados com a formulação de cada tinta, encontrando padrões relevantes, mas também relacionar as próprias tintas entre si. Para o terceiro ensaio foram igualmente tiradas conclusões relevantes, tendo-se, no entanto, concluído que uma modificação do teste poderia ser vantajosa para a verificação do que se pretende.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Ao longo do trabalho foram encontradas algumas limitações que condicionaram os ensaios realizados e inviabilizaram não só um maior rigor teórico nos resultados, mas também possíveis repetições dos testes.

As aplicações feitas são geralmente tanto melhores quando mais experiente for a pessoa que aplica, pelo que será possível, em teoria, que os resultados obtidos sejam tanto mais fiáveis quanto mais recentes forem, no contexto da presente dissertação. Contudo, salvo as exceções mencionadas no capítulo 4, não foram verificadas diferenças significativas nos resultados que justificassem a inviabilização dos mais antigos. As condições de aplicação, que incluem fatores como a temperatura e a humidade do laboratório, assim como a força e a velocidade de aplicação, poderão levar a ligeiras diferenças de resultados entre dois utilizadores e/ou dois laboratórios diferentes, pelo que se assumiu que qualquer diferença na ordem dos 10% entre dois resultados para os valores finais dos métodos do rendimento e da permeabilidade ao vapor água seria considerada aceitável.

Para o método do rendimento, em teoria, teria sido mais rigoroso repetir todas as aplicações para pelo menos três lotes diferentes, de forma a garantir que os resultados não seriam relativos a um lote danificado. No entanto, tal implicaria o gasto do triplo dos recursos, nomeadamente o triplo das cartas de contraste, da quantidade de tinta, do espaço de armazenamento e do tempo despendido na leitura das opacidades, nos recortes e nos cálculos em geral. De forma a garantir o rigor mínimo necessário, optou-se por apenas repetir o ensaio para novo lote em tintas cujo valor do rendimento estivesse abaixo do valor mínimo da gama

indicada na ficha técnica com uma diferença superior a 10%, assumindo-se as diferenças inferiores a este valor como sendo devido às condições de aplicação, e portanto, de difícil controlo. Nesta situação, foram reavaliadas as tintas A, C e E, tendo os valores das duas últimas subido para patamares aceitáveis. De notar que é muito mais provável que tintas danificadas apresentem valores inferiores de opacidade do que superiores, devido á maior probabilidade de ocorrência de problemas na dispersão do pigmento, daí não se ter sentido necessidade de repetir o teste para novo lote de tintas que já se encontravam na gama pretendida. Para o futuro, sugere-se também a utilização do aplicador automático, diminuindo assim o erro associado a um utilizador inexperiente.

Para o método da permeabilidade ao vapor de água, a principal limitação passou pelo número reduzido de frascos disponíveis - apenas seis - o que associado ao tempo considerável que o estudo de cada tinta demora inviabilizou a repetição dos resultados obtidos para a tinta B, assim como um interessante estudo da influência da adição de pigmento na tinta A. Para o futuro, sugere-se um estudo da influência das espessuras de aplicação nos resultados obtidos para o método da permeabilidade ao vapor de água, assim como as variações do resultado final em função do tempo de secagem da tinta aplicada. Seria igualmente interessante fazer este método aplicando a tinta numa placa de teflon, que iria permitir a separação entre o filme e o substrato, eliminando assim a resistência deste último à evaporação da solução no interior do frasco. Sugere que no futuro haja um especial cuidado em garantir que os últimos 4 resultados sejam medíveis, ou seja, que não coincidam com um fim de semana ou feriado, altura em que não será possível registar os valores.

Relativamente à resistência aos álcalis, a maior limitação teria passado pelo alto tempo de secagem da argamassa, que poderia ter inviabilizado a repetição de testes discordantes, o que não sucedeu. De futuro, sugere-se a verificação da influência do ataque alcalino no nível de empolamento verificado. Sugere-se também que o teste seja feito por um período de tempo mais prolongado, no qual seja mais provável a ocorrência de um ataque alcalino, assim como verificar o efeito da adição de uma base forte à água.

6.3 Apreciação Final

Este trabalho permitir aferir de que forma a formulação uma tinta pode afetar o seu comportamento sob várias perspetivas, tendo-se verificado que, devido ao alto número de variáveis envolvidas, muitas vezes pode ser difícil tirar conclusões sólidas a partir da variação de apenas um fator. Permitiu igualmente aferir de que forma as normas são fiáveis quer em termos teóricos, quer práticos.

É importante notar que independentemente dos resultados dos testes efetuados, é demasiado simplista considerar que estes permitem concluir se uma tinta é “boa” ou “má”. Na verdade, a qualidade de uma tinta está ligada à finalidade a que se destina, e só o contexto específico dessa finalidade é que pode determinar se a tinta é adequada ou não.

7 Referências Bibliográficas

- [1] “Barbot,” [Em linha]. Disponível em: <http://barbot.pt/empresa/historia/> [Acedido a 1 de Fevereiro de 2017].
- [2] NP 4618 - Tintas e Vernizes: Termos e Definições, 2012.
- [3] “Paint Quality Institute,” [Em linha]. Disponível em: <http://www.paintquality.com/en/understanding-paint/water-based-vs-solvent-based>. [Acedido a 10 de Novembro de 2016].
- [4] Brock T., Groteklaes M. e Mischke P., European Coatings Tech Files - European Coatings Handbook, 2nd revised edition, 2010.
- [5] Detlef, G., European Coatings Tech Files - Fillers for Paints, 2nd revised edition, 2011.
- [6] NP 4378 - Tintas e vernizes: Tintas aquosas lisas para paredes interiores de edifícios - Classificação e especificação, 2015
- [7] LeSota, S., Coatings - Encyclopedic Dictionary, Federation of Societies for Coatings Technology, 1995.
- [8] NP 13300 - Tintas e vernizes: produtos de pintura e esquemas de pintura aquosos para paredes e tectos no interior: classificação.
- [9] NP 4407 - Tintas e vernizes: determinação do poder de cobertura - Determinação da razão de contraste (opacidade) de tintas de cores claras a um dado rendimento, 2001
- [10] NP 7783 - Tintas e vernizes: materiais e esquemas de pintura para rebocos exteriores e betão, 2001
- [11] Hess M., Paint Film Defects, Their Causes and Cure, Chapman and Hall Ltd. 1958

Anexo 1 Tabelas Complementares

Nesta secção é possível consultar a formulação de cada tinta, nomeadamente a percentagem de pigmento, cargas e resina em cada tinta, através das tabelas 17, 18 e 19. A tabela 20 indica a razão pigmento/ligante para cada tinta.

Tabela 18 - Percentagem de pigmento na formulação de cada tinta.

Tintas	Percentagem de pigmento na formulação
A	15,3
B	10,1
C	18,0
D	12,0
E	16,3
F	-
G	17,4
H	5,7
I	10,1

Tabela 19 - Percentagem de resina na formulação de cada tinta.

Tintas	Percentagem de resina na formulação
A	42,7
B	12,6
C	30,9
D	17,55
E	25,23
F	-
G	64,14
H	5,9
I	12,6

Tabela 20 - Percentagens de cargas na formulação de cada tinta.

Tintas	Percentagem de cargas na formulação			
	CaCO ₃	Talco	Caulino	Silicatos
A	15,9	2,3	-	-
B	40,1	-	7,7	2,4
C	25,2	5,2	-	-
D	30,6	-	6,1	4,8
E	17,1	11,4	-	1,6
F	-	-	-	-
G	-	-	-	-
H	-	-	-	-
I	57,6	6,2	-	-

Tabela 21 - Razão pigmento/ligante para cada tinta.

Tintas	Razão pigmento/ligante
A	1,4
B	7
C	2,5
D	4,6
E	3
F	-
G	0,6
H	18,2
I	7,7

Anexo 2 Imagens Ilustrativas dos Ensaios

1) Determinação do Poder de Cobertura

Figura 1 - Carta de contraste pós-aplicação e secagem



Figura 2 - Carta de contraste após recorte.



2) Avaliação da Resistência à Alcalinidade dos Ligantes Hidráulicos

Figura 3 - Bloco seco, no qual não ocorreu qualquer ataque alcalino.



Figura 4 - Blocos relativos aos 4 ensaios que apresentaram empolamento.



3) Determinação da Permeabilidade ao Vapor de Água

Figura 5 - Frasco utilizado na determinação da permeabilidade ao vapor de água, com o substrato revestido aplicado e selado com silicone.

