
Mestrado Integrado em Engenharia Química

Tintas em pó Easy-clean - Métodos de avaliação

Dissertação de Mestrado

de

Luís Daniel Martins Alves

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN INDUSTRIAL COATINGS



Orientadores na FEUP: Dr. Gabriel Bernardo

Prof. Adélio Mendes

Coordenador na CIN: Eng.º Mário Azevedo



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2019

Agradecimentos

Queria desde já agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais e ao meu irmão que desde o primeiro dia acreditaram em mim e me permitiram chegar onde estou hoje. Sem eles este projeto não teria sequer início.

A todos os meus amigos que, pela partilha e carinho, me ajudaram a passar mais uma etapa da minha vida. Em especial à Rita pela indispensável ajuda na elaboração das apresentações e formatação da dissertação.

À ARCP pelos recursos que me disponibilizou.

À Rita Arnaldo pela ajuda e disponibilidade nas experiências de SEM.

À Ana Gomes pela ajuda e disponibilidade nas medições de ângulos de contacto.

À FEUP por ter sido a minha segunda casa nestes últimos anos e pelas portas que me abriu ao longo dos anos.

Ao Doutor Carlos Gabriel Bernardo por todo o tempo que me dedicou e pela ajuda e apoio sempre presentes.

Ao Professor Adélio Mendes pelos sábios conselhos e opiniões sinceras.

À CIN pela oportunidade e financiamento.

Ao Engenheiro Mário Azevedo pela disponibilidade e o acompanhamento.

Ao Engenheiro José Carlos Lopes e à Doutora Salomé Teotónio pela atenção e interesse.

À Engenheira Raquel Moura que sempre ofereceu o seu apoio e atenção.

À Carla, à Isabel, ao Rui, ao Sérgio, ao Sílvio, ao Francisco, ao Jorge e ao Pedro, por tudo o que me ensinaram, pela ajuda constante que me prestaram e em especial por todos os bons momentos e histórias caricatas.

Resumo

Um dos principais problemas que influencia o custo de manutenção de revestimentos e o seu tempo de vida é a sua necessidade de limpeza. As tintas em pó são referências no mercado de revestimentos, e o desenvolvimento de tintas em pó *easy-clean* é uma possível solução para responder a este problema.

Este trabalho teve dois objetivos principais: i) implementação de métodos de avaliação da facilidade de limpeza (*easy-clean*), para caracterização de formulações de tinta e verniz em pó; ii) uso destes métodos de avaliação para selecionar de entre um elevado número de formulações (incluindo formulações de baixa e de elevada tensão de superfície, i. e., hidrofóbicas e hidrofílicas), aquelas com maior potencial *easy-clean*.

Os métodos aplicados passaram pela medição de ângulo de contacto, com utilização do método de *Owens/Wendt* para cálculo da tensão de superfície, estudos de morfologia através de Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscopy* - SEM) e métodos de avaliação de facilidade de limpeza desenvolvidos ao longo do trabalho, nomeadamente, testes de espalhamento de água e óleo na superfície e testes de imersão em óleo.

Verificou-se a existência de um conjunto de amostras que atingem ângulos de contacto com água elevados, superiores a 110° , que já se encontram na gama de muitos produtos, de natureza hidrofóbica, considerados *easy-clean*. A abordagem hidrofílica foi considerada inviável, visto que os ângulos mais pequenos atingidos foram superiores a 50° ($>10^\circ$, demasiado elevado para ser considerado superhidrofílico).

As formulações com melhores resultados nos testes de facilidade de limpeza (A10, A11_12, A12, AV2 e AV11), são de natureza hidrofóbica, mas nem todos os provetes de natureza hidrofóbica mostram resultados positivos. Concluiu-se que a hidrofobicidade é um fator necessário, mas não suficiente para uma superfície ser *easy-clean*, sendo a morfologia um dos principais contribuintes para esta característica.

Palavras Chave:

tinta em pó, métodos de avaliação, *easy-clean*/fácil de limpar, hidrofobicidade

Abstract

One of the major problems affecting the maintenance costs and lifespan of coatings is their need to be cleaned. Powder coatings are a reference in the coatings market and the development of easy-clean powder coatings is a possible solution to address this issue.

This work had two main objectives: i) the implementation of evaluation methods of ease of cleaning (easy-clean), to characterize formulations of powder paints and varnishes; ii) the use of these evaluation methods to select between a large number of formulations (including formulations with low and high surface tension, i. e., hydrophobic and hydrophilic), those with the greatest *easy-clean* potential.

The applied methods are contact angle measurement, using the Owens/Wendt method to calculate surface tension, morphology studies by Scanning Electron Microscopy (SEM) and ease of cleaning test methods developed throughout the project, namely, surface wetting tests with water and cooking oil and immersion tests in oil.

It was observed that a group of samples reached high contact angles, over 110° , which are already in the same range of many hydrophobic easy-clean products. The hydrophilic approach was considered unfeasible, as the lowest contact angles reached were over 50° ($>>10^\circ$, too high to be considered superhydrophilic).

The formulations with the best results in the ease of cleaning tests (A10, A11_12, A12, AV2 and AV11) are of hydrophobic nature, but not all hydrophobic samples show positive results. It was concluded that hydrophobicity is a necessary feature, but not enough for a surface being easy-clean, with the morphology being one of the main contributors to this property.

Key Words: powder coatings, test methods, easy-clean, hydrophobicity

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.

1 de Julho de 2019



(Luís Daniel Martins Alves)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do Trabalho	3
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Hidrofobicidade	5
2.2	Hidrofilia.....	6
2.3	Transição de <i>Cassie-Wenzel</i>	8
2.4	Implementação de <i>easy-clean</i> em tintas em pó	9
2.5	Métodos de avaliação de tintas em pó <i>easy-clean</i>	10
3	Materiais e Métodos	13
3.1	Produção de tinta em pó	13
3.1.1	Provetes estudados	14
3.2	Ensaio de avaliação <i>easy-clean</i>	18
3.2.1	Estudos preliminares	18
3.2.2	Espalhamento de água	19
3.2.3	Espalhamento de óleo.....	20
3.2.4	Imersão em óleo.....	21
3.3	Medição dos ângulos de contacto	21
3.4	Estudos de morfologia.....	23
4	Resultados e Discussão.....	24
4.1	Estudos preliminares	24
4.2	Medição de ângulo de contacto	25
4.3	Espalhamento de água	30
4.4	Espalhamento de óleo.....	33
4.5	Imersão em óleo.....	38

4.6	Estudo de morfologia.....	40
4.7	Distinção das melhores formulações para comercialização.....	42
5	Conclusões	43
6	Avaliação do trabalho realizado.....	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	45
6.3	Apreciação Final	45
7	Referências	46
	Apêndice A - Estudos preliminares, provetes anteriores ao início da dissertação	51
	Apêndice B - Medição do ângulo de contacto de etileno glicol no provete A0.....	52
	Apêndice C - Ângulos de contacto	53
	Apêndice D - Comparação de ângulos de contacto	55
	Apêndice E - Tensões superficiais	58
	Apêndice F - Áreas de espalhamento de água e estudo gravimétrico	61
	Apêndice G - Re-espalhamento de óleo	63
	Apêndice H - Áreas de espalhamento de óleo e medições de alteração de cor	65
	Apêndice I - Medições da alteração de cor - Ensaios de imersão	67
	Apêndice J - Formulações para comercialização	69

Índice de figuras

<i>Figura 1 - Tensões de superfície na zona de contacto entre as fases.</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2 - Ilustração de gotas no estado de Wenzel (A) e no estado de Cassie (B).</i>	<i>8</i>
<i>Figura 3 - Casos limite para evaporação de gotas. Adaptado de [54]</i>	<i>12</i>
<i>Figura 4- Esquema de funcionamento de uma extrusora. Adaptado de [56].</i>	<i>13</i>
<i>Figura 5 - Espalhamento de suspensão aquosa de pigmento preto.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 6 - Exemplo de provete contaminado e respetivo binário (para cálculo da área).</i>	<i>19</i>
<i>Figura 7 - Esquema dos ensaios de imersão.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 8 - Goniómetro (à esquerda), exemplo de provete a ser estudado (à direita).</i>	<i>22</i>
<i>Figura 9 - Imagem de uma medição de ângulo de contacto.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 10 - Ângulos de contacto - provetes de tinta.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 11 - Ângulos de contacto - provetes de verniz.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 12 - Tensões de superfície - provetes de tinta.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 13 - Tensões de superfície - provetes de verniz (e referência, A0).</i>	<i>29</i>
<i>Figura 14 - Áreas de espalhamento de água nas superfícies de tinta em pó, 3 ensaios.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 15 - Áreas de espalhamento de água nas superfícies de verniz em pó, 3 ensaios.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 16 - Relação entre a área de espalhamento e o ângulo de contacto com a água.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 17 - Área de espalhamento de óleo (área pré-lavagem), provetes de tinta (1 ensaio).</i>	<i>33</i>
<i>Figura 18 - Área de espalhamento de óleo, após Lavagem 1, provetes de tinta (1 ensaio).</i>	<i>33</i>
<i>Figura 19 - Área de espalhamento inicial de óleo, provetes de verniz (2 ensaios).</i>	<i>34</i>
<i>Figura 20 - Área de espalhamento de óleo, após Lavagem 1, provetes de verniz (2 ensaios).</i>	<i>34</i>
<i>Figura 21 - Alteração de cor (dE), após Lavagem 2, provetes de tinta (1 ensaio).</i>	<i>35</i>
<i>Figura 22 - Alteração de cor (dE), após Lavagem 2, provetes de verniz (2 ensaios).</i>	<i>35</i>
<i>Figura 23 - Alteração de cor (dE), após Lavagem 3, provetes de tinta (1 ensaio).</i>	<i>36</i>
<i>Figura 24 - Alteração de cor (dE), após Lavagem 3, provetes de verniz (2 ensaios).</i>	<i>36</i>
<i>Figura 25 - Relação entre a alteração de cor após a Lavagem 2 e a Lavagem 3 e o ângulo de contacto com o etileno glicol e hexadecano.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 26 - Alteração de cor após imersão e lavagem, provetes de tinta (3 ensaios).</i>	<i>38</i>
<i>Figura 27 - Alteração de cor após imersão e lavagem, provetes de verniz (3 ensaios).</i>	<i>38</i>

<i>Figura 28 - Relação entre a alteração de cor após contaminação e lavagem e o ângulo de contacto com o etileno glicol e hexadecano.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 29 - Morfologia das formulações base (resolução x3000).....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 30 - Morfologia das formulações A7, A8, A9 e A11 (resolução x3000).</i>	<i>41</i>
<i>Figura A. 1 - Provetes pré-aplicados de tinta em pó, ensaios preliminares.</i>	<i>51</i>
<i>Figura B. 1 - Ângulo de contacto do etileno glicol em A0 ao longo do tempo.</i>	<i>52</i>
<i>Figura D. 1 - Ângulos de contacto com água, normalizados pelo valor do ângulo de contacto da referência A0, provetes de tinta.</i>	<i>55</i>
<i>Figura D. 2 - Ângulos de contacto com água, normalizados pelo valor do ângulo de contacto da referência A0, provetes de verniz.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura G. 1 - Contaminação de óleo - Pré-Lavagem.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura G. 2 - Contaminação de óleo - Lavagem 1.....</i>	<i>64</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Composição dos provetes de tinta em pó (anteriores à dissertação).....</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 2 - Composição dos provetes de verniz em pó (anteriores à dissertação).</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 3 - Provetes de tinta.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 4 - Provetes de verniz.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 5 - Avaliação visual em tintas, provetes antigos.</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 6 - Avaliação visual em verniz, provetes antigos.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela C. 1 - Ângulos de contacto de equilíbrio para tinta em pó, em graus.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabela C. 2 - Ângulos de contacto de equilíbrio para verniz em pó, em graus.</i>	<i>54</i>
<i>Tabela D. 1 - Comparação dos ângulos de contacto das tintas com as referências.</i>	<i>56</i>
<i>Tabela D. 2 - Comparação dos ângulos de contacto dos vernizes com as referências.</i>	<i>57</i>
<i>Tabela E. 1 - Tensões de superfície, pelo método de Owens/Wendt e Fowkes (tinta).....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela E. 2 - Tensões de superfície, pelo método de Owens/Wendt e Fowkes (verniz).</i>	<i>59</i>
<i>Tabela E. 3 - Tensões de superfície interfacial entre as superfícies de verniz e os líquidos.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela E. 4 - Tensões de superfície interfacial entre as superfícies de tinta e os líquidos.</i>	<i>60</i>
<i>Tabela F. 1 - Áreas de espalhamento e estudo gravimétrico em provetes de verniz em pó.</i>	<i>61</i>
<i>Tabela F. 2 - Áreas de espalhamento e estudo gravimétrico em provetes de tinta em pó.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela H. 1 - Áreas de espalhamento de óleo e mudanças de cor, em verniz.</i>	<i>65</i>
<i>Tabela H. 2 - Áreas de espalhamento de óleo em verniz.</i>	<i>66</i>
<i>Tabela H. 3 - Mudanças de cor após lavagens 2 e 3, em verniz.</i>	<i>66</i>
<i>Tabela I. 1 - Medições de alteração de cor (dE), nos ensaios de imersão - provetes de tinta.</i>	<i>67</i>
<i>Tabela I. 2 - Medições de alteração de cor (dE), nos ensaios de imersão - provetes de verniz.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabela J. 1 - Avaliação global das formulações de tinta em pó.</i>	<i>69</i>
<i>Tabela J. 2 - Avaliação global das formulações de verniz em pó.....</i>	<i>71</i>

Notação e Glossário

A	Área	mm^2
dE	Alteração de cor	
f	Fração da área	
L	Comprimento	mm
r	Raio	mm
R	Rugosidade	
R^2	Coeficiente de determinação	
V	Volume	mm^3

Letras gregas

γ	Tensão de superfície	$\text{mN}\cdot\text{cm}^{-1}$
θ	Ângulo de contacto	°

Índices

s	Sólido
l	Líquido
sl	Interface sólido-líquido
0	Referente à superfície lisa
d	Componente dispersiva
p	Componente polar
c	Semi-cilindro
e	Semi-esfera

Lista de Siglas

CIN	Corporação Industrial do Norte
SEM	Scanning Electron Microscopy

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Os revestimentos de tinta em pó são um crescente sector industrial, que se assume como alternativa à indústria dos revestimentos líquidos. Estas tintas são comercializadas desde a década de 50 do século XX e foram formuladas com o objetivo de ultrapassar os problemas ambientais relacionados com o uso de solventes, uma vez que a tinta em pó, e todos as matérias-primas e produtos intermédios envolvidos no seu processo de produção, são sólidos [1].

Para além da questão ecológica, estes revestimentos são apelativos por questões económicas, particularmente pelo elevado reaproveitamento de tinta, excelente qualidade do acabamento e maior economia de energia e tempo. O reaproveitamento é facilmente conseguido pela simples reaplicação do pó que não é depositado no substrato, sendo possível aproveitar até 95% do produto; a qualidade do acabamento advém do processo de endurecimento da tinta que assegura a formação de um fino e resistente revestimento polimérico reticulado (no caso das tintas termoendurecíveis); e a maior economia de energia e tempo deve-se à facilidade de aplicação, que requer mão-de-obra reduzida e pouco especializada, à possibilidade de revestir o substrato com uma única camada: não são necessárias múltiplas demãos, e aos menores volumes de processamento e armazenamento, em relação aos elevados volumes de voláteis dos revestimentos líquidos [1].

Os constituintes gerais de uma tinta em pó são: a resina (ou ligante), que é o constituinte principal e define grande parte das características do revestimento final; os pigmentos, que são os compostos que, mesmo em pequenas quantidades, definem a cor; as cargas, que são usadas para conferir propriedades mecânicas, proteção anticorrosiva e características de superfície (alteração do brilho), podendo em muitos casos diminuir o custo da formulação; e os aditivos, que são uma extensa gama de compostos que podem conferir características à tinta para melhorar o processamento ou a qualidade do revestimento final, sendo estes compostos normalmente o maior foco na formulação de revestimentos funcionais [1, 2].

As tintas em pó podem ser termoplásticas ou termoendurecíveis, sendo a diferença entre estes tipos de tinta o processo de formação do revestimento, relacionado com a natureza da resina. As tintas termoplásticas são aquecidas durante a cura até à temperatura de fusão da resina, levando à formação de um filme uniforme aquando da solidificação do polímero. Estas resinas têm normalmente elevado peso molecular, maximizando a resistência do revestimento final. As tintas termoendurecíveis são constituídas por resina multifuncional de baixo peso molecular que reage durante a cura com um agente endurecedor para formar um filme

polimérico reticulado. Atualmente as tintas termoendurecíveis são vastamente mais produzidas que as suas contrapartes, apresentando maior uniformidade superficial e melhores propriedades mecânicas. Todas as formulações estudadas nesta dissertação são desta natureza [1, 2].

A nível de mercado, estes revestimentos prevalecem nas aplicações em substratos metálicos, especificamente em eletrodomésticos, mobiliário, sistemas elétricos e de comunicação, indústria de transportes, embalagens e contentores, em aplicações de arquitetura para estruturas de alumínio e para outros usos gerais a nível industrial [3]. Também o mercado dos revestimentos funcionais é uma área de importante consideração, visto que, muitos revestimentos com características especiais, como revestimentos anticorrosivos para metais, são feitos de tinta em pó [4].

A necessidade de propriedades funcionais é uma crescente tendência na generalidade da indústria. Tanto os líderes de mercado como as empresas emergentes necessitam de valorizar as suas ofertas e a funcionalização é uma forma de criar propriedades únicas, desejadas pelos consumidores.

1.2 Apresentação da Empresa

A CIN INDUSTRIAL COATINGS é a empresa do grupo CIN (Corporação Industrial do Norte) responsável pela produção de tinta em pó em Portugal. Foi criada em 2007 a partir do sector de tintas industriais da CIN S.A. A produção de tinta em pó neste sector começou em 1988, mas apenas em 1999 foi construída uma unidade fabril autónoma, que foi expandida em 2012, apresentando agora uma capacidade máxima de produção de 14 000 t/ano [5, 6].

A maior parte da produção da fábrica de tinta em pó da CIN INDUSTRIAL COATINGS, MEGADUR, é exportada para múltiplos mercados, destacando-se a Alemanha e também a Espanha e a França, sendo que nestes últimos países existem também unidades independentes de produção de tintas industriais pertencentes ao grupo CIN [7-9].

1.3 Contributos do Trabalho

Nesta dissertação desenvolveram-se métodos para avaliar revestimentos de tinta em pó, permitindo distinguir componentes problemáticos ou de baixa performance e selecionar um conjunto de formulações com potencial aplicação comercial.

Os métodos desenvolvidos no âmbito desta dissertação são uma referência para estudos futuros, tanto para continuação de estudos em tinta em pó, como para avaliação de outras superfícies, nomeadamente de revestimentos líquidos.

1.4 Organização da Tese

No primeiro capítulo é apresentada uma breve introdução sobre tintas em pó, abordando o contexto histórico em que foram desenvolvidas, bem como as suas características básicas. É feita também uma sucinta apresentação da empresa em que foi realizado o trabalho.

No segundo capítulo é apresentado o contexto de elaboração da dissertação, bem como o seu objetivo fundamental. Procede-se também à análise do atual estado da arte, analisando-se as abordagens hidrofílica e hidrofóbica para obtenção de *easy-clean*, as transições de *Cassie-Wenzel* (estado de molhagem), implementação de *easy-clean* em tintas em pó e métodos de avaliação possíveis de aplicar em tinta em pó.

No terceiro capítulo são apresentados os métodos de avaliação e caracterização das superfícies.

No quarto capítulo são apresentados os resultados para os métodos implementados no anterior capítulo, bem como a detalhada discussão dos mesmos.

No quinto capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado.

No sexto capítulo é feita uma breve avaliação do trabalho, abordou-se o nível de realização dos objetivos, os trabalhos realizados à parte do projeto principal e foi feita uma apreciação final da dissertação.

2 Contexto e Estado da Arte

Face à maturidade do mercado atual de revestimentos, surge a necessidade de criar produtos distintivos, com características especiais: revestimentos funcionais. É neste contexto que a CIN INDÚSTRIAL COATINGS procura o desenvolvimento de superfícies *easy-clean*: superfícies que se mantêm limpas durante mais tempo e/ou sofrem menor penetração da sujidade depositada, em relação às suas concorrentes. Esta ideia surge da necessidade de aumentar o tempo de vida dos revestimentos, bem como diminuir os custos de manutenção dos mesmos [10].

A dissertação aqui apresentada é baseada nos problemas de avaliação de revestimentos de fácil limpeza, sendo o principal objetivo a implementação de métodos para a avaliação das propriedades *easy-clean* de produtos de tinta em pó formulados na CIN, bem como distinguir a melhor formulação (ou formulações), para comercialização.

A atual ciência de superfícies de fácil limpeza está polarizada entre duas tendências, baseadas na interação entre a superfície e água: a hidrofobicidade, repelência entre água e superfície, e a hidrofília, espalhamento de água na superfície [11-13]. A fluído-fobicidade ou filia será ditada pelo ângulo de contacto entre as fases líquida e sólida, função das tensões superficiais entre os compostos do sistema, representadas na Figura 1. A equação de *Young* (1) descreve a variação do ângulo de contacto com as tensões superficiais entre revestimento e ar, γ_s (muitas vezes chamada apenas de tensão superficial do sólido), entre fluido e ar, γ_l (muitas vezes chamada apenas de tensão superficial do líquido), e entre fluido e revestimento, γ_{sl} [14]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (1)$$

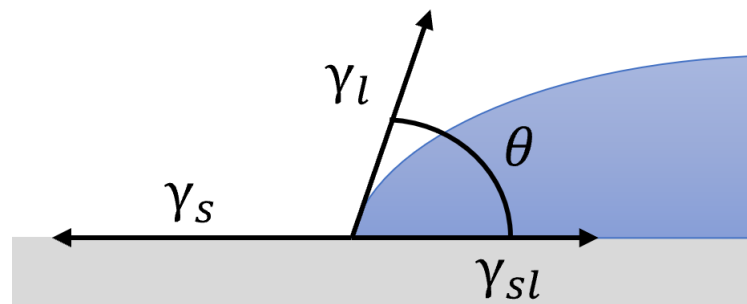


Figura 1 - Tensões de superfície na zona de contacto entre as fases.

2.1 Hidrofobicidade

A hidrofobicidade de superfícies naturais de muitas espécies vegetais, como a folha de lótus, suscita interesse por parte de cientistas que procuram descobrir e explicar o fenómeno, bem como reproduzi-lo em materiais sintéticos [11]. Neste tipo de sistemas, a limpeza é conseguida pela repulsão na interface entre sólido e líquido, causada pela reduzida tensão de superfície do sólido. Idealmente os ângulos de contacto dos líquidos depositados na superfície seriam altos o suficiente para a formação de gotas quase esféricas (super-hidrofobicidade, com o ângulo de contacto superior a 150° [13, 15]) que ajudam na limpeza, através do movimento rotacional das gotas, que arrasta partículas sólidas depositadas na superfície [16].

Atingir o nível de repulsão ideal não é facilmente conseguido. Métodos possíveis para a criação deste tipo de superfícies passam pela deposição em sol-gel, eletrodeposição, deposição por separação de fases, deposição por vapor químico ou litografia. Estes métodos implicam o tratamento superficial de um material suporte, existindo tipicamente problemas de durabilidade das características desejadas [15]. Existem, no entanto, exemplos de processos patenteados, em que se consegue atingir elevados ângulos de contacto com água, através do uso de técnicas de deposição na superfície de partículas de sílica [17], silicone (polissiloxano) [18], poliperfluoroetileno [19] ou derivados. Estes compostos são caracterizados pela sua baixa energia superficial que se manifesta sob a forma de reduzida tensão da superfície revestida [20].

A par da composição química da superfície, o fator que principalmente contribui para a baixa tensão superficial é a morfologia [21], especificamente, a fração de ar na interface superfície-líquido, cujo efeito é expresso pela equação de *Cassie-Baxter* (2) [12, 22]:

$$\cos \theta = f_s \cos \theta_0 - f_a \quad (2)$$

Em que θ é o ângulo de contacto do fluído num dado revestimento, θ_0 é o ângulo de contacto para uma superfície de constituição análoga, mas com morfologia totalmente lisa, e f_s e f_a são as frações de sólido e de ar na área superficial, respetivamente.

Assim, baixar a tensão superficial passa por aumentar a área “vazia” da superfície. Isto pode ser atingido por métodos de abrasão até uma certa extensão, mas para maximizar o efeito é necessário criar rugosidade nas escalas micro e nanométrica. As estruturas com relevo altamente irregular contribuem para o aumento da fração de ar e assim aumento do ângulo de contacto [14, 23].

A repelência à água atribuída a estes materiais também se verifica para outros fluídos. Especificamente, a repelência a óleos orgânicos, oleofobia, é uma característica desejada, ou até necessária, para uma cobertura ser considerada *easy-clean*. Tendo em conta a equação de *Young* (1), a oleofobicidade é também favorecida por uma baixa tensão superficial do revestimento e elevada fração de ar. No entanto, a baixa tensão superficial dos óleos, comparativamente à água, acoplada com a afinidade de óleos a superfícies apolares, tais como as resinas orgânicas constituintes das tintas, leva a ângulos de contacto consideravelmente mais pequenos para óleos, quando comparados com os ângulos de contacto de água para as mesmas superfícies [24].

Contrariamente aos fluídos, os sólidos não têm capacidade de alterar livremente a sua forma (viscosidade infinita) [25], ou seja, não há formação de gotas nesse estado físico. No entanto, a baixa energia superficial das coberturas funcionais também afeta a interação com partículas sólidas, diminuindo significativamente as forças atrativas na interface sólido-sólido. Este é um importante fator na facilidade de limpeza visto que dificulta a deposição das partículas, em primeira instância, e também permite que gotas de água quase esféricas tenham maior afinidade às partículas depositadas, em relação à superfície, facilitando a remoção de sólidos [26, 27].

A nível comercial, os revestimentos classificados como *easy-clean* pela ação de hidrofobicidade já têm aplicação na indústria vidraceira, em vidro de aplicação exterior mais resistente a resíduos provenientes da chuva e em vidro de aplicação interior para aplicação em casas de banho ou cozinhas para evitar condensação e escorridos [28, 29]; na indústria automóvel, para a produção de componentes resistentes a chuva e lama [30]; e na indústria têxtil para a criação de roupas de limpeza fácil [14, 31].

2.2 Hidrofilia

A hidrofilia (mais corretamente: superhidrofilica) é a corrente oposta à hidrofobicidade, neste caso procura-se espalhar o máximo possível os fluidos que entram em contacto com o sólido (reduzidos ângulos de contacto, $\sim 10^\circ$). O objetivo neste caso passa pelo espalhamento de água em contacto com o sólido de alta tensão de superfície. Espera-se um arrastamento de resíduos sólidos pelo lençol de água formado, bem como a formação de um lençol uniforme, visualmente mais “limpo” quando comparado com gotas espalhadas, que funcionará como camada protetora [13, 32].

As mais comuns técnicas de produção de superfícies superhidrofílicas são similares às de produção de hidrofóbicas/superhidrofóbicas, podendo ser fabricadas com técnicas de deposição na superfície, em que a afinidade entre o substrato e substâncias de elevada energia superficial

vai ser superior e haverá menor perda de características com o uso. Enquanto para a hidrofobicidade procura-se ter superfícies rugosas, para superfícies superhidrofílicas é benéfico ter superfícies lisas ou ligeiramente rugosas, não sendo a rugosidade um fator fulcral [16]. Alguns exemplos de substâncias hidrofílicas são o polipirrol e os óxidos de metais de transição, que podem apresentar hidrofília natural ou induzida por radiação [33, 34].

A camada de água que se forma na superfície retém os resíduos, impedindo-os de penetrar no revestimento, sendo que a presença de certos óxidos metálicos pode catalisar a sua destruição. Estes revestimentos passam a ser classificados como *self-clean* no lugar de *easy-clean*, uma vez que se procura destruir os resíduos depositados na superfície e não evitar a sua deposição ou facilitar a sua remoção. Muitas destas superfícies são constituídas por dióxido de titânio na forma cristalina de anatase. Este composto tem propriedades relativamente hidrofóbicas, no entanto, na presença de radiação ultravioleta há uma gradual mudança de orientação das estruturas cristalinas, passando a superfície a ser superhidrofílica [33, 35, 36].

Nos cristais de dióxido de titânio, este metal tem número de oxidação +4; no entanto, os cristais de anatase quando expostos a radiação ultravioleta passam para um estado de oxidação de titânio de +3, conferindo-lhe propriedades semicondutoras (todos os subníveis de valência têm um único elétron desemparelhado) [37]. Esta propriedade semicondutora traduz-se numa capacidade fotocatalítica, que leva à oxidação dos resíduos orgânicos presentes nos fluidos superficiais, quando é fornecida radiação ultravioleta. Outros semicondutores podem ser também usados, tal como óxidos de tungsténio, zircónio e zinco, mas o dióxido de titânio é ainda o mais eficiente, sendo também barato e não tóxico [33, 34].

A hidrofília normalmente implica também oleofília, provocando o espalhamento de manchas de óleo que mesmo na presença de dióxido de titânio (ou óxido alternativo) podem não ser degradadas, devido ao impedimento da penetração de radiação ultravioleta e da ativação do catalisador, afetando também a energia da superfície. É possível obter superfícies que são hidrofóbicas e oleofílicas, dependendo da polaridade do revestimento. No entanto, devido à baixa tensão de superfície dos compostos orgânicos, não foram ainda desenvolvidas superfícies superhidrofílicas que sejam também consideravelmente oleofóbicas [38].

Em comparação com as superfícies hidrofóbicas, as hidrofílicas têm pouca expressividade no atual mercado, verificando-se problemas relacionados com saturação em condições de extrema humidade e de acumulação de gelo para temperaturas muito reduzidas, causados pela afinidade à água [13].

2.3 Transição de *Cassie-Wenzel*

A hidrofobicidade de uma superfície é função da rugosidade (fração de ar na interface). Assim para atingir elevados níveis de hidrofobicidade é necessário garantir a existência de bolsas de ar que se acumulam debaixo dos fluidos depositados. Este estado de acumulação de ar à superfície é chamado de estado de *Cassie*, sendo a sua estabilidade de vital importância para a manutenção das características de materiais hidrofóbicos. [39]

Em condições de elevada pressão pode haver a alteração do estado de *Cassie* para o estado de *Wenzel*. Nesta transição, o fluido ocupa total ou parcialmente as fissuras onde estavam as referidas bolsas de ar, aumentando a área efetiva de contacto entre líquido e sólido, a Figura 2 apresenta uma ilustração de ambos os estados. Para este estado, a equação (2) fornece estimativas com desvios em relação à realidade. A equação (3) define, mais corretamente, o ângulo de contacto para estado de *Wenzel* [22, 39]:

$$\cos \theta = R \cos \theta_0 \quad (3)$$

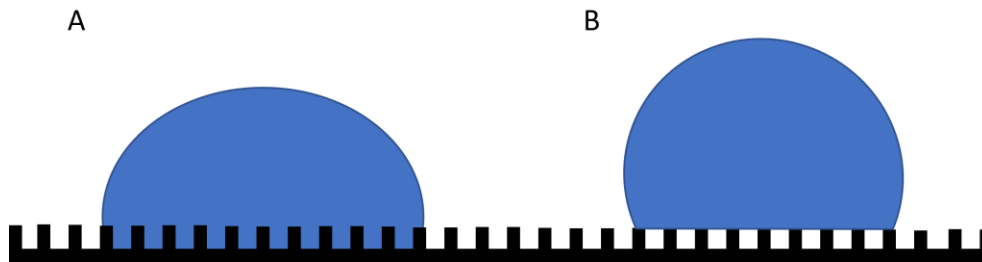


Figura 2 - Ilustração de gotas no estado de *Wenzel* (A) e no estado de *Cassie* (B).

Em que R é a rugosidade da superfície, razão entre a área real da superfície pela área aparente (área geométrica).

Como para alguns casos o estado de *Wenzel* não assegura total contacto entre o líquido e o sólido, pode-se usar a equação (4), que é uma equação aproximada, mas que demonstra estimativas razoáveis para a avaliação de ângulo de contacto [23]:

$$\cos \theta = f_s \cos \theta_0 + f_a \quad (4)$$

Verifica-se que no estado de *Wenzel* a fração de ar na superfície passa a ter efeito contrário ao de *Cassie*, sendo que uma mesma superfície pode mudar de hidrofóbica para

hidrofílica. Esta transição pode ser causada por impacto de fluidos na superfície, pela elevada pressão no momento de contacto; por vibração, que aumenta a pressão interna da gota; ou com elevados tempos de repouso que podem levar a uma gradual mudança de estado. Para aumentar a estabilidade da superfície é então necessário manter o estado desejado (*Cassie* ou *Wenzel*) [39, 40].

A alteração de estado de *Cassie* para *Wenzel* é espontânea para um certo aumento de pressão, no entanto, a transição inversa não acontece espontaneamente quando acaba a perturbação. O estado de *Cassie* pode ser estabilizado pela presença de nanopartículas, que asseguram a existência de espaço livre, demasiado pequeno para a penetração de água ou óleos. O estado de *Wenzel* é de natureza mais estável e pode ser assegurado quando existe pouca rugosidade ou quando as fissuras são suficientemente grandes para permitir bom contacto com os fluidos à superfície [41, 42].

2.4 Implementação de *easy-clean* em tintas em pó

A limpeza é uma ação de manutenção que acarreta custos para qualquer tipo de produto e contribui também para a diminuição do seu tempo de vida útil, levando várias áreas de produção de revestimentos a procurar facilitar este processo. As tintas em pó, com a sua crescente cota de mercado, necessitam também de evoluir neste sentido, verificando-se estudos no sentido de aplicar tecnologias *easy-clean* a estas tintas [43].

A fabricação de tintas em pó com as propriedades desejadas sofre da impossibilidade de conferir os tratamentos de superfície muito aplicados noutras áreas a estes produtos. A tinta é comercializada em pó, e assim qualquer tratamento pós-aplicação seria conferido pelo cliente e não pelo produtor.

As propriedades de fácil limpeza terão de ser conferidas diretamente ao revestimento, tinta ou verniz, sendo as técnicas mais eficazes e bem estudadas de deposição inaplicáveis. Isto dificulta a formulação da tinta desejada e limita incondicionalmente a extensão das propriedades *easy-clean*. No entanto, as tintas formuladas não sofrem tão intensamente de muitos dos problemas associados a camadas depositadas, já que, ao contrário dos típicos tratamentos de cobertura, as tintas em pó demonstram excelente adesão ao substrato, mantendo continuamente as características que lhe forem conferidas [44].

Para conferir as propriedades desejadas à tinta terão de ser usados componentes com a energia superficial indicada (reduzida ou elevada), no entanto, não é possível formular imediatamente um revestimento apenas pela adição de um dado aditivo. É preciso estudar o efeito real da adição de um novo componente em termos das propriedades desejadas, bem

como o efeito noutros parâmetros, tanto por alteração de características do produto final como por alterações na produção e pintura [44].

No caso de formulações hidrofílicas, o efeito *self-clean* tem de ser evitado, uma vez que as resinas termoendurecíveis, que dominam o atual mercado de tinta em pó, são compostos orgânicos que também serão vítimas de ataque oxidativo por parte dos metais semicondutores, levando à degradação do revestimento [45]. O potencial efeito *easy-clean* de revestimentos hidrofílicos será então totalmente conferido pelo efeito do manto de água formado.

Já existe tinta em pó com propriedades que procuram facilitar a limpeza, no contexto de remoção de graffiti. Estas tintas são comercializadas como produtos de limpeza facilitada, como por exemplo o verniz *anti-sticker* e anti-graffiti *Megatane S7PX* [46] da CIN INDUSTRIAL COATINGS ou a tinta anti-graffiti *Interpon* [47] da AKZONOBEL. No entanto, as características *easy-clean* que já são apresentadas em outras indústrias ainda não têm ampla aplicação em tintas em pó, existindo apenas algumas patentes que visam a desenvolver produtos com propriedades de repelência a fluidos [17] e a partículas sólidas [27].

Um dos problemas relacionados com a elaboração de tais produtos tem a ver com a dificuldade de definir *easy-clean* e de avaliar comparativamente a dificuldade de limpeza associada a uma dada superfície, bem como o resultado final da limpeza.

2.5 Métodos de avaliação de tintas em pó *easy-clean*

A dificuldade em avaliar limpeza vem da sua natureza subjetiva, visto que, é difícil quantificá-la. Não existe qualquer tipo de método normalizado para a avaliação das propriedades *easy-clean* de um revestimento.

Existem, no entanto, alguns testes que podem ser usados como método de avaliação qualitativo, existindo um considerável fator de subjetividade, bem como métodos de quantificar impurezas específicas. Tipicamente, para testes de remoção de resíduos, procede-se à contaminação com partículas sólidas hidrofóbicas e hidrofílicas, para testar a capacidade de remoção de sólidos com comportamentos diferentes por parte das gotas ou manto de água; ou à utilização de suspensões aquosas (lamas); ou emulsões (resíduos alimentares) [16].

O método mais direto para a avaliação de sujidade passa pela inspeção visual da área em estudo. Pode ser realizada a “olho nu” ou com o auxílio de uma luz ultravioleta para ajudar na observação dos resíduos e na sua avaliação. Este método é de muito fácil aplicação, mas o seu valor comparativo após a limpeza dos resíduos mais visíveis é frequentemente negligenciável e de cariz interpretativo [48].

Para fins de quantificação, existem métodos de quantificação de químicos à superfície. Um destes métodos passa pela emissão de partículas radioativas de crómio-51 ou carbono-14, dependendo da natureza dos resíduos. As partículas radioativas altamente energéticas vão entrar na constituição das impurezas, desta forma, ao medir a quantidade de elementos radioativos à superfície é possível comparar diferentes revestimentos. Este método sofre de problemas de implementação, tendo em conta o uso de elementos radioativos. É necessário ter cuidados especiais, bem como investir em equipamentos e pessoal especializado para a elaboração dos testes. Também a natureza dos resíduos pode influenciar as conclusões retiradas, uma vez que, os mesmos revestimentos podem ter resultados discordantes para radiação diferente [49].

Para resíduos de origem biológica pode-se usar testes de bioluminescência de ATP (adenosina trifosfato). Todas as células vivas contêm quantidades de ATP proporcionais à sua massa, assim pode-se relacionar a quantidade de ATP com a quantidade de matéria biológica. Neste teste utiliza-se luciferina e luciferase em excesso, que em contacto com ATP reagem com emissão de luz visível. A intensidade da luz emitida pode ser medida para diferentes superfícies em múltiplos momentos de ensaio, fornecendo um termo de comparação para a propriedade *easy-clean* de um revestimento, em termos de matéria biológica [50, 51].

Alternativamente é possível usar as alterações de cor causadas pela deposição de resíduos como meio comparativo da limpeza de superfícies. Utilizando um espectrofotómetro é possível comparar a cor de uma amostra limpa com a mesma amostra após ser contaminada e após um ou mais ciclos de limpeza de natureza pré-definida [52].

Estes métodos podem ser usados para comparação de revestimentos antes ou após limpeza, podendo-se avaliar a resistência do revestimento a captar sujidade ou a facilidade em removê-la. Os resíduos podem ser aplicados diretamente na superfície ou pode-se colocar os revestimentos em condições, naturais ou aceleradas, de exposição ao ambiente [53].

Para que os testes de quantificação sejam válidos é necessário garantir que os ciclos de contaminação e de limpeza sejam exatamente iguais em cada ensaio, caso contrário, os resultados serão falaciosos. Assim pode-se definir ciclos de limpeza como passagem mecânica (limpeza manual, com algodão por exemplo), imersão, lavagem à pressão ou lavagem com ação de detergente. Em cada caso é imperativo manter as condições uniformizadas, ou seja, mesmas quantidades de produtos de lavagem, mesma força de remoção mecânica e mesmos detergentes [48].

Por fim, a relação entre a tensão superficial e a facilidade de limpeza deve ser avaliada em condições estáticas, como primeiro parâmetro de estudo, e em condições dinâmicas. Deve-se ter em conta que o processo de limpeza é um processo dinâmico e assim o simples estudo

de ângulos de contacto de gotas estáticas pode não representar o comportamento real das superfícies para grande parte das condições de uso do material [54].

A histerese do ângulo de contacto é a alteração do seu valor. Quando uma gota está em movimento ou está parada numa superfície inclinada ocorre histerese. Nesta situação deixa de existir um ângulo de contacto uniforme ao longo do perímetro de contacto e passa a existir dois ângulos de contacto de importante medição: o ângulo avanço ou de frente de gota que é o maior ângulo do perímetro e o ângulo de cauda que é o mais pequeno [55].

A histerese pode também acontecer em superfícies horizontais quando ocorre a alteração do volume de fluído depositado, ao longo do tempo. Durante a evaporação do fluído, podem ocorrer dois casos limite: a área de contacto mantém-se constante ao longo do tempo, levando à diminuição do ângulo de contacto, ou o ângulo de contacto pode manter-se contante, levando à diminuição da área de contacto, como ilustrado na Figura 3. A realidade está sempre entre estes casos limite, verificando-se que quanto maior é o ângulo de contacto estático menor é a deformação da gota, mantendo o ângulo constante e quanto menor é o ângulo de contacto estático, maior será a resistência da interface em alterar a sua dimensão e assim há achatamento da gota com histerese considerável [56].

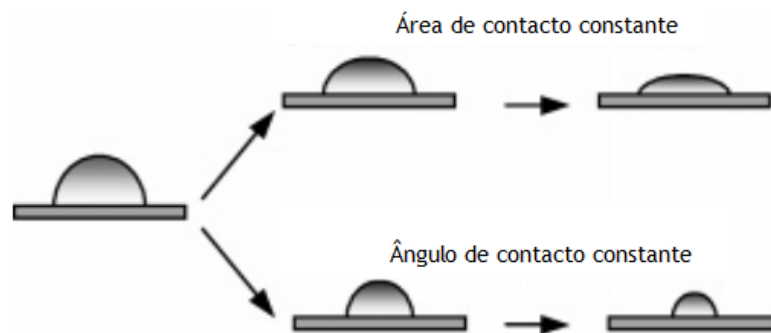


Figura 3 - Casos limite para evaporação de gotas. Adaptado de [56]

É então importante obter histerese reduzida para superfícies hidrofóbicas e histerese elevada para superfícies hidrofílicas. Procurando-se reduzir a deformação das gotas quase-esféricas do sistema de limpeza hidrofóbico e a manutenção da boa cobertura do manto de água para sistema de limpeza hidrofílico. Durante a avaliação temporal do comportamento da superfície deve-se também ter em conta possíveis transições de *Cassie-Wenzel*, com associada alteração de propriedades [24, 57].

3 Materiais e Métodos

3.1 Produção de tinta em pó

As formulações estudadas tiveram de ser primeiro produzidas e aplicadas. O processo de produção de tinta em pó em meio laboratorial é idêntico ao processo fabril. Numa primeira fase, os componentes das tintas são pesados numa balança e em seguida misturados, primeiro por ação de agitação manual e depois num recipiente de pré-mistura onde os componentes são agitados por ação mecânica.

Estas primeiras misturas, chamadas de pré-misturas, são então alimentadas à extrusora através da tremonha (alimentador), onde os componentes são misturados por ação mecânica e aquecidos até à fusão. Numa boa extrusão a resina deve envolver os restantes compostos e após saída da extrusora e arrefecimento formar um tapete de resina sólida, macroscopicamente homogêneo, com partículas de cargas, pigmentos e aditivos no interior. Este tapete é em seguida partido, formando-se pastilhas de formato irregular e com a composição da tinta. Na Figura 4 apresenta-se o esquema de funcionamento de uma extrusora.

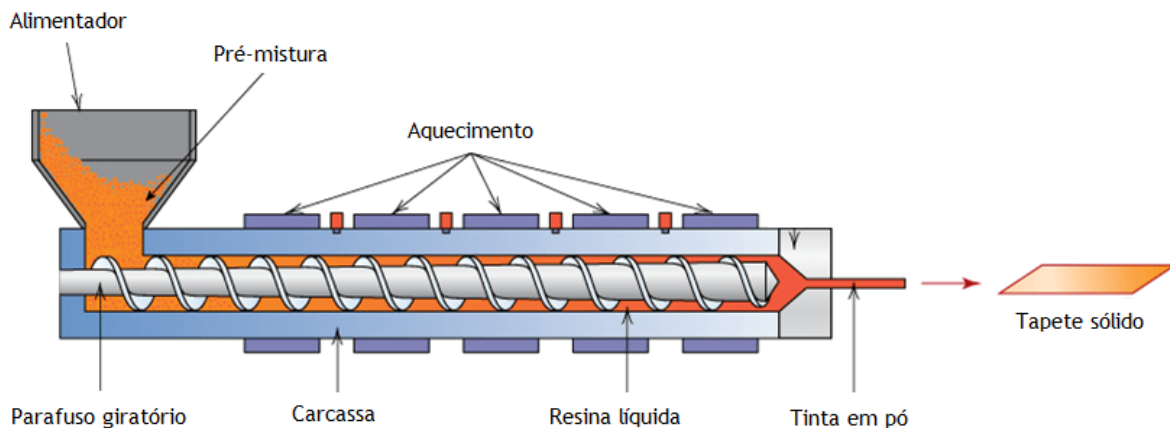


Figura 4- Esquema de funcionamento de uma extrusora. Adaptado de [58].

As pastilhas são alimentadas a um moinho de sólidos no qual, por ação mecânica, são finamente trituradas. Nesta fase a distribuição de tamanhos é muito dispersa e assim é necessário recorrer a processos de separação para eliminar as partículas demasiado grandes e demasiado pequenas.

As tintas preparadas nesta fase foram moídas em 2 moinhos diferentes. Num destes moinhos também ocorre, ao mesmo tempo da moagem, a separação das partículas mais pequenas por efeito de sucção. No outro equipamento é necessário usar um ciclone para a separação dos pós menos volumosos. Depois de separadas as partículas mais pequenas, usa-se um peneiro para a separação do pó desejado, com diâmetro médio de 40 μm e distribuição

entre 10 e 100 μm , das partículas de maior dimensão que se designam de “finos”. Os finos são depois armazenados para um eventual reaproveitamento por via de nova moagem.

Após produzir todas as tintas pretendidas, foi necessário aplicar os pós aos substratos de alumínio. A aplicação de tinta em pó é de natureza eletrostática, por via de pistola de pressão de ar com efeito *Corona*. Neste equipamento as partículas ao passar no cano são carregadas eletricamente, com carga negativa, sendo atraídas ao substrato que se encontra ligado à terra, não tem carga. O pó adere electrostaticamente ao metal e tem de ser introduzido num forno para endurecer a tinta (por via de reações químicas que levam à reticulação dos polímeros). As tintas aplicadas têm de ser curadas a 200 °C durante 15 minutos enquanto os vernizes têm de ser curados a 180 °C por 18 minutos.

3.1.1 Provetes estudados

De modo a facilitar a identificação dos provetes, foi adotada a nomenclatura apresentada nas Tabelas 1 a 4. Nesta nomenclatura, a letra maiúscula inicial representa o sistema de resinas, sendo usados 4 tipos diferentes de resinas em tinta em pó: A, como sistema de referência; B, para estudo de um sistema de resinas alternativo; C, que contém um composto ativo com esperado efeito nas características de superfície; e D, que é uma mistura de todos os sistemas anteriores; e 2 tipos em verniz em pó: AV, sistema de referência para verniz; e CV, que contém o mesmo composto ativo que C (“V” representa verniz).

Os números ou letras minúsculas representam alterações em relação às formulações base, sendo que “0” representa as formulações base (não alteradas); “f” representa o uso de um aditivo de aumento de tensão de superfície (hidrofílico); e os números representam um vasto conjunto de alterações de aditivação com o objetivo de diminuir a tensão de superfície.

Foram feitos ensaios preliminares em provetes formulados e aplicados numa fase anterior ao início desta dissertação, em Maio de 2018, e que já tinham sido testados anteriormente pela CIN, Tabelas 1 e 2:

Tabela 1 - Composição dos provetes de tinta em pó (anteriores à dissertação).

Provete	Sistema de resinas	Aditivo	Função esperada
A0	A	-	-
Af	A	Hidrofílico	Aumentar energia de superfície
A1	A	Hidrofóbico 1	Diminuir energia de superfície
A2	A	Hidrofóbico 2	Diminuir energia de superfície
A3	A	Hidrofóbico 3	Diminuir energia de superfície
A5	A	Hidrofóbico 5	Diminuir energia de superfície
A6	A	Hidrofóbico 6	Diminuir energia de superfície
A7	A	Hidrofóbico 7	Diminuir energia de superfície
A8	A	Hidrofóbico 8	Diminuir energia de superfície
A9	A	Hidrofóbico 9	Diminuir energia de superfície
A10	A	Hidrofóbico 10	Diminuir energia de superfície
B0	B	-	-
C0	C	-	-
Cf	C	Hidrofílico	Aumentar energia de superfície
C2	C	Hidrofóbico 2	Diminuir energia de superfície
C4	C	Hidrofóbico 4	Diminuir energia de superfície
D0	D	-	-
D4	D	Hidrofóbico 4	Diminuir energia de superfície

Tabela 2 - Composição dos provetes de verniz em pó (anteriores à dissertação).

Provete	Sistema de resinas	Aditivo	Função esperada
AV0	AV	-	-
AVf	AV	Hidrofílico	Aumentar energia de superfície
AV2	AV	Hidrofóbico 2	Diminuir energia de superfície
AV4	AV	Hidrofóbico 4	Diminuir energia de superfície
CV0	CV	-	-

Muitos dos provetes estudados em ensaios seguintes têm as mesmas formulações que os pré-aplicados, eliminando-se alguns dos provetes considerados menos viáveis, em função dos resultados preliminares.

Foi também considerado pertinente estudar outras formulações, para além das já consideradas pela empresa, nomeadamente:

- i. A tinta A11 é formulada com mais um aditivo de diminuição de energia superficial;
- ii. B0_e tem a mesma composição de B0, tendo, no entanto, sido preparada numa extrusora diferente, e servirá para verificar se os equipamentos de produção têm influência sob as propriedades finais da tinta;
- iii. As tintas A12 e C12 foram formuladas com um agente de fluxo alternativo. Os agentes de fluxo são aditivos utilizados em todas as tintas em pó, que são utilizados para regular a tensão superficial da tinta em pó durante a cura. Estes compostos são usados para evitar defeitos na superfície, mas será de interesse estudar agentes diferentes e o seu efeito na tensão da superfície solidificada (o aditivo Hidrofóbico 4 também representa modificações no agente de fluxo: aumento da concentração de agente nas tintas C4 e D4 e alteração de agente em AV4);
- iv. As tintas A7_12, A9_12 e A11_12 e o verniz AV4_11 correspondem a combinações de aditivação. Nestes provetes procura-se estudar se existe complementaridade de propriedades, comparando o desempenho destes provetes com os provetes individualmente aditivados: A7, A9, A11 e A12; e AV4 e AV11;
- v. As formulações Asc e AVcc correspondem a uma tinta sem carga e um verniz com carga, respetivamente, para estudo do efeito das cargas (tendo em conta que todas as outras tintas têm cargas e nenhum outro verniz tem);
- vi. As formulações AV7, AV9 e AV11 foram também preparadas para estudar estes aditivos em verniz.

Adicionalmente, repetiram-se 4 das formulações estudadas (A0, Af, A10 e AV4) aumentando-se a espessura do revestimento, de forma a perceber a influência deste parâmetro nas características do produto: provetes A0', Af', A10' e AV4'.

As composições e espessuras médias dos provetes de tinta e dos provetes de verniz estão representados, respetivamente, nas Tabelas 3 e 4:

Tabela 3 - Provetes de tinta.

Proвете	Resinas	Aditivo	Espessura média (µm)	Função esperada
A0	A	-	50	-
A0'	A	-	70	-
Asc	A	-	65	-
Af	A	Hidrofílico	55	Aumentar energia de superfície
Af'	A	Hidrofílico	65	Aumentar energia de superfície
A1	A	Hidrofóbico 1	70	Diminuir energia de superfície
A2	A	Hidrofóbico 2	55	Diminuir energia de superfície
A3	A	Hidrofóbico 3	50	Diminuir energia de superfície
A7	A	Hidrofóbico 7	75	Diminuir energia de superfície
A8	A	Hidrofóbico 8	85	Diminuir energia de superfície
A9	A	Hidrofóbico 9	90	Diminuir energia de superfície
A10	A	Hidrofóbico 10	50	Diminuir energia de superfície
A10'	A	Hidrofóbico 10	70	Diminuir energia de superfície
A11	A	Hidrofóbico 11	60	Diminuir energia de superfície
A12	A	Hidrofóbico 12	60	Diminuir energia de superfície
A7_12	A	Hidrofóbico 7/12	85	Diminuir energia de superfície
A9_12	A	Hidrofóbico 9/12	50	Diminuir energia de superfície
A11_12	A	Hidrofóbico 11/12	40	Diminuir energia de superfície
B0	B	-	55	-
B0_e	B	-	50	-
C0	C	-	70	-
C2	C	Hidrofóbico 2	70	Diminuir energia de superfície
C4	C	Hidrofóbico 4	70	Diminuir energia de superfície
C12	C	Hidrofóbico 12	40	Diminuir energia de superfície
D0	D	-	65	-
D4	D	Hidrofóbico 4	70	Diminuir energia de superfície

Tabela 4 - Provetes de verniz.

Proвете	Resinas	Aditivo	Espessura média (µm)	Função esperada
AV0	AV	-	80	-
AVcc	AV	-	65	-
AVf	AV	Hidrofílico	70	Aumentar energia de superfície
AV2	AV	Hidrofóbico 2	70	Diminuir energia de superfície
AV4	AV	Hidrofóbico 4	40	Diminuir energia de superfície
AV4'	AV	Hidrofóbico 4	70	Diminuir energia de superfície
AV7	AV	Hidrofóbico 7	110	Diminuir energia de superfície
AV9	AV	Hidrofóbico 9	75	Diminuir energia de superfície
AV11	AV	Hidrofóbico 11	70	Diminuir energia de superfície
AV4_11	AV	Hidrofóbico 4/11	100	Diminuir energia de superfície
CV0	CV	-	70	-

3.2 Ensaios de avaliação *easy-clean*

Não foram encontradas normas publicadas para avaliar as propriedades *easy-clean* de superfícies de tinta em pó. Assim, para fazer a avaliação das propriedades *easy-clean* das formulações, foi necessário desenvolver alguns métodos simples, baseados em 4 variáveis: i) o agente de contaminação: suspensão aquosa de pigmento preto ou solução de pigmento azul em óleo de cozinha; ii) a forma de contaminação: espalhamento com pincel ou imersão na solução contaminante; iii) o método de avaliação de sujidade: avaliação visual qualitativa, medição da área de espalhamento (usando o software ImageJ) ou medição de alterações de cor (usando um espectrofotômetro); e iv) o método de limpeza: ação mecânica manual, dispersante com ação mecânica manual ou agente micelar com ação mecânica automatizada.

3.2.1 Estudos preliminares

Como método inicial de avaliação de desempenho *easy-clean* é feita uma análise qualitativa ao aspeto visual de provetes com diferentes formulações, com o objetivo de fazer uma comparação pouco científica e subjetiva, mas de fácil aplicação, para primeira estimativa de propriedades.

Utilizando um pincel de tamanho standard (30 mm) e uma suspensão aquosa de pigmento preto (concentração não rigorosa), pincelou-se cada provete 3 vezes, em orientação longitudinal. Observou-se o comportamento da água pigmentada quando em contacto com a superfície horizontal por via de contaminação dinâmica. Após um período de secagem, verificou-se a facilidade em remover o resíduo sólido depositado, por via de ação mecânica, com um pano. Na Figura 5 apresenta-se um exemplo de uma passagem com pincel:



Figura 5 - Espalhamento de suspensão aquosa de pigmento preto.

A avaliação de sujidade é feita numa escala qualitativa que varia de 1 a 5, sendo o provete A0 classificado em 3 nesta escala e usado como referência. A facilidade de remoção de sólido é avaliada em escala binária, remoção total do resíduo ou persistência de uma quantidade visível.

3.2.2 Espalhamento de água

Esta metodologia é similar à anterior, usando-se também um pincel para espalhamento de suspensão aquosa à superfície, selecionando-se uma área de 40 cm², que foi pincelada duas vezes. No entanto, a medição do espalhamento passa a ser quantitativa, por via do programa ImageJ que mede, em mm², a área de água retida no provete. Na Figura 6 apresenta-se um exemplo de uma medição da área espalhada:

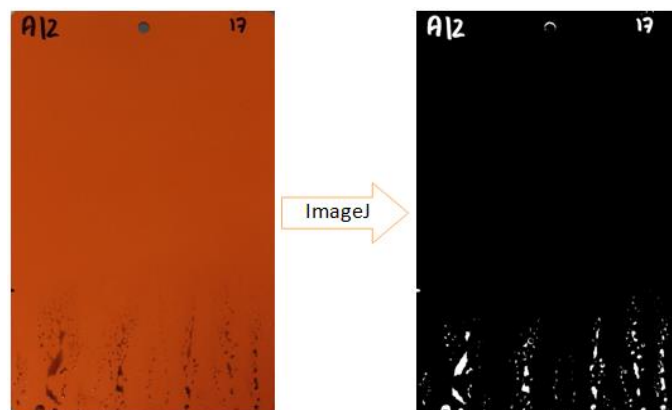


Figura 6 - Exemplo de provete contaminado e respetivo binário (para cálculo da área).

Para aumentar o rigor das medições, em relação ao estudo preliminar, são feitos 3 ensaios por amostra. Procede-se à mesma avaliação binária da remoção de resíduo por ação mecânica.

Foi também feito um estudo gravimétrico, em alguns provetes, como método quantitativo adicional para a quantidade de sólidos (diferença de massa após contaminação).

3.2.3 Espalhamento de óleo

Utilizando novamente um pincel de 30 mm, seleciona-se uma área de 90 cm² e espalha-se solução de pigmento azul em óleo de cozinha (0,625 g·L⁻¹). Neste caso o óleo é mais viscoso e tem menor tensão de superfície levando a um espalhamento inicial muito mais significativo. Observa-se, no entanto, que o espalhamento do óleo é um processo espontaneamente dinâmico, sendo claramente visível uma rápida redução da área de espalhamento durante os primeiros minutos após a passagem do pincel. Por norma, 10 minutos após o início do ensaio já não é perceptível qualquer alteração no espalhamento. Mediram-se as áreas de espalhamento de óleo após 60 minutos, para garantir o equilíbrio no sistema.

Após a medição das áreas de espalhamento do óleo (áreas pré-lavagem) são realizados 3 ciclos de lavagem. A primeira lavagem é feita apenas por água corrente durante 10 segundos, com os provetes num ângulo de 45°, após o qual se mede a área restante (área - Lavagem 1). A segunda lavagem é feita com o uso de um dispersante (detergente de lavar louça) e com 10 ciclos de ação mecânica, medindo-se a cor no espectrofotómetro após pelo menos 5 horas de secagem. A terceira lavagem é novamente realizada com dispersante e ação mecânica, mas neste caso a lavagem é feita com um número muito elevado de ciclos, sendo o objetivo atingir a maior limpeza possível sem o uso de produtos químicos agressivos. Também após a terceira lavagem se mede a cor do provete, após um período de 5 horas de secagem.

O espectrofotómetro utilizado é do tipo *X-RITE*, utilizando-se o software *LargoMatch*, para tratamento de dados medidos. O modelo de cor utilizado é o CIELAB, que analisa a cor perceptível ao olho humano em 3 eixos: “a” - escala verde/vermelho; “b” - escala azul/amarelo; “L” - escala claro/negro. A alteração de cor, dE, estudada nos testes de facilidade de limpeza, corresponde ao módulo da subtração dos vetores definidos pelas coordenadas das cores comparadas.

Ambas as medições de cor são comparadas com a cor dos provetes antes da contaminação (que é medida antes de proceder ao espalhamento).

3.2.4 Imersão em óleo

Este método consiste na imersão das formulações (neste caso aplicadas em chapas 130x75 mm) em solução de $0,625 \text{ g.L}^{-1}$ de pigmento azul em óleo de cozinha. As chapas foram mergulhadas num gobelé com contaminante, e foram deixadas em repouso durante 5 minutos.

Após as amostras serem retiradas do contaminante, estas são colocadas num gobelé de lavagem, com água com sabão de lavagem manual (FORMIL) e agitação mecânica (barra magnética e placa de agitação), durante 5 minutos.

A avaliação de resíduos é feita por medição de cor, comparando-se a cor inicial dos provetes com a cor após secagem das amostras. São feitos 3 ensaios por formulação.

Na Figura 7 está representada a instalação experimental para este teste:



Figura 7 - Esquema dos ensaios de imersão.

3.3 Medição dos ângulos de contacto

Foram realizados cálculos de tensão de superfície das tintas através da medição de ângulos de contacto com água, etileno glicol e hexadecano. As medições do ângulo de contacto são feitas em triplicado para cada líquido em cada provete e cada ensaio compreende uma medição por segundo durante 100 segundos. As medições são efetuadas num goniómetro, Dataphysics OCA 15EC, que utiliza o software SCA20, que compara curvas matemáticas à curvatura real da gota, avaliando o ângulo em função do ajuste. O goniómetro, bem como o zoom de um provete estão representados na Figura 8:

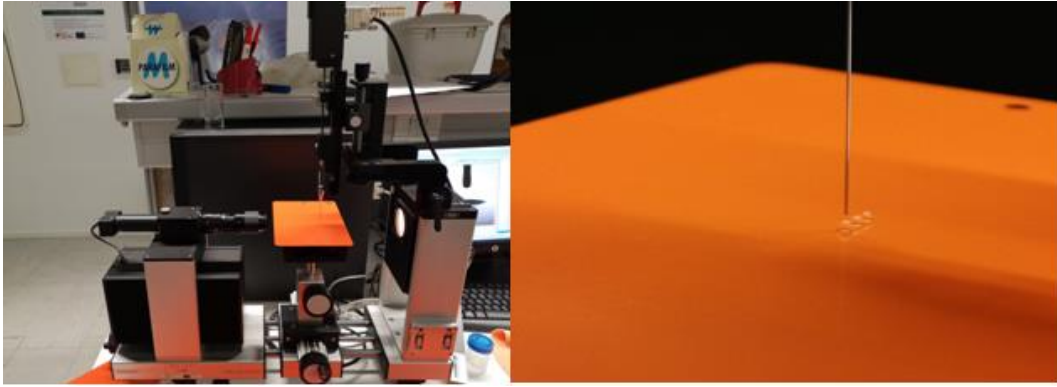


Figura 8 - Goniómetro (à esquerda), exemplo de provete a ser estudado (à direita).

Na Figura 9 é possível ver um exemplo de um ajuste à curvatura da gota:

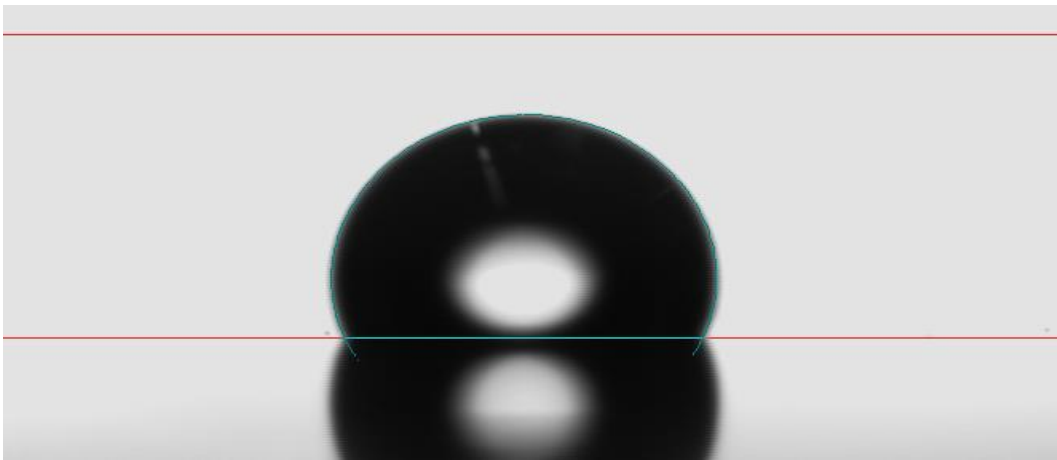


Figura 9 - Imagem de uma medição de ângulo de contacto.

Medidos os ângulos, aplica-se o método de *Owens/Wendt* para calcular a energia de superfície. Este método é derivado da equação de *Young* (1), redefinindo-se o termo γ_{sl} para que este passe a ser definido pelas contribuições polares e dispersivas do sólido e líquido, equação (5):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (5)$$

Em que γ_s^d e γ_s^p representam as componentes dispersiva e polar do sólido ($\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$) e γ_l^d e γ_l^p representam as componentes dispersiva e polar do líquido ($\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$). Assim a equação de *Young* (1) pode ser reescrita de forma a eliminar o termo γ_{sl} , que varia com o líquido usado, sendo este substituído pelas componentes dispersivas e polares do líquido, que são conhecidas, e pelas componentes dispersivas e polares do sólido que são independentes do líquido utilizado, equação (6):

$$1 + \cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\sqrt{\gamma_l}} + 2\sqrt{\gamma_s^p} \frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l}} \quad (6)$$

Com o uso de 2 líquidos de referência é possível aplicar a equação (6) para resolver um sistema de duas incógnitas em duas equações. No entanto para obter melhores estimativas, usam-se 3 líquidos, reescrevendo a equação de forma a poder obter uma regressão com toda a informação medida, equação (7):

$$\frac{\gamma_l(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (7)$$

Assim por regressão linear entre o lado esquerdo da equação (7) e da razão entre as raízes das componentes polar e dispersiva do líquido é possível obter a componente polar da tensão de superfície do sólido que será o quadrado do declive e a componente dispersiva que será o quadrado da ordenada na origem, da função obtida [59].

Tendo em conta o baixo coeficiente de determinação das regressões do método de *Owens/Wendt*, R^2 , também foi aplicado o método de *Fowkes*, como método alternativo para comprovar as tendências discutidas. Este método passa pela utilização de um líquido sem componente polar, o hexadecano neste caso, que após medição do ângulo de contacto permite o uso direto da equação (6), visto que γ_l^p é zero, para obter γ_s^d . Conhecido este valor pode-se usar um qualquer líquido polar (usou-se a água e o etileno glicol para dois cálculos distintos) para calcular diretamente γ_s^p [60].

3.4 Estudos de morfologia

Com objetivo de estudar a morfologia da superfície das amostras foi elaborado um estudo de Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscopy* - SEM), num microscópio Phenom XL Desktop. Esta metodologia passa pela projeção de um feixe de eletrões sobre a amostra, sendo que pela deteção dos eletrões secundários refletidos pela superfície é possível averiguar a topografia (usando o *ProSuite Software*) e composição da superfície (usando o *Elemental Mapping Software*) [61].

As amostras para estudo de SEM têm de ter dimensões reduzidas, assim recortaram-se os cantos superiores dos provetes 180x120 mm, usados em testes anteriores, para este estudo. Foram cortados especificamente os cantos superiores visto que estes não foram contaminados nos testes anteriores, mantendo ainda o seu estado virgem. As amostras assim obtidas têm dimensões aproximadas de 20x20 mm.

4 Resultados e Discussão

4.1 Estudos preliminares

Os ensaios preliminares, realizados nos provetes anteriores à dissertação, apresentaram comportamentos diferentes para provetes distintos, em particular para provetes de resinas distintas. Nas Tabelas 5 e 6 estão apresentados os resultados obtidos neste teste.

No Apêndice A, Figura A. 1, representa-se alguns dos provetes estudados, como exemplo visual do espalhamento.

Tabela 5 - Avaliação visual em tintas, provetes antigos.

Proвете	Retenção de água	Remoção do resíduo
A0	3	Remoção total
Af	5	Remoção total
A1	3	Remoção total
A2	4	Remoção total
A3	4	Remoção total
A5	4	Remoção total
A6	5	Resíduo persistente
A7	4	Resíduo persistente
A8	4	Resíduo persistente
A9	4	Resíduo persistente
A10	3	Remoção total
B0	4	Remoção total
C0	1	Remoção total
Cf	1	Remoção total
C2	2	Remoção total
C4	1	Remoção total
D0	1	Remoção total
D4	2	Remoção total

Tabela 6 - Avaliação visual em verniz, provetes antigos.

Proвете	Retenção de água	Remoção do resíduo
AV0	3	Remoção total
AVf	4	Remoção total
AV2	4	Remoção total
AV4	4	Remoção total
CV0	2	Remoção total

Estes primeiros ensaios são pouco rigorosos tanto pelo método qualitativo como pelo longo período entre a pintura dos provetes e os testes, mas são pertinentes como forma de perceber o trabalho anteriormente começado pela empresa.

4.2 Medição de ângulo de contacto

A medição do ângulo de contacto é uma técnica que permite avaliar de forma objetiva as propriedades superficiais dos provetes. É esperado deste tipo de ensaio obter uma curva exponencial ao longo do tempo, com uma descida abrupta do ângulo de contacto, correspondendo à acomodação da gota, seguido de um patamar quase-constante, a partir do qual se obtém o ângulo de contacto médio da gota em repouso.

Os líquidos usados neste teste foram a água, o etileno glicol e o hexadecano. A água não só é um dos líquidos de maior importância nas tecnologias *easy-clean*, como é uma referência para líquidos polares. O hexadecano é um composto completamente apolar e de reduzida tensão superficial, sendo a referência dispersiva usada para os métodos aplicados. O etileno glicol é um composto com propriedades intermédias, representando grande parte das substâncias que poderão entrar em contacto com o revestimento (substâncias orgânicas p.e.).

Um exemplo de medição do ângulo de contacto (etileno glicol no provete A0) está apresentado no Apêndice B, Figura B. 1.

Os valores tabelados dos ângulos de contacto medidos são apresentados no Apêndice C, Tabela C. 1 e Tabela C. 2.

Os resultados para os ângulos de contacto no equilíbrio para as tintas em pó são apresentados na Figura 10. Também se apresentam linhas constantes correspondentes aos valores de referência para cada líquido (ângulos de contacto de A0’):

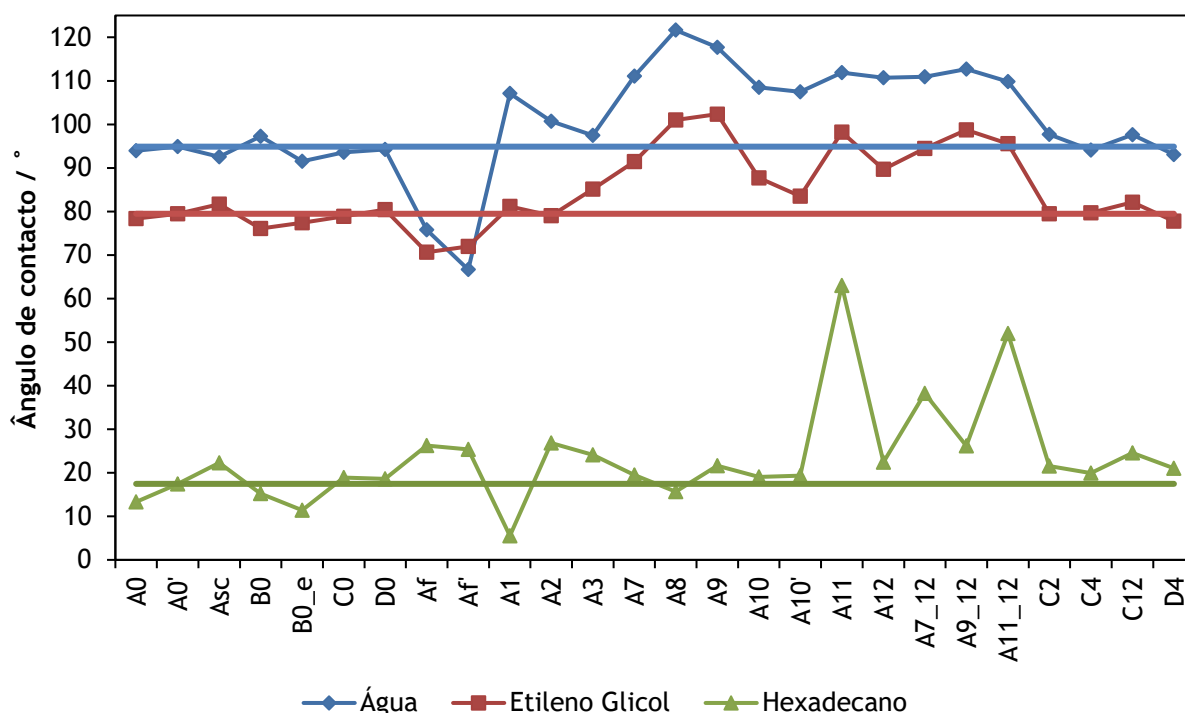


Figura 10 - Ângulos de contacto - provetes de tinta.

Pela análise destes resultados é possível verificar que o sistema de resinas não afeta consideravelmente o ângulo de contacto com qualquer dos líquidos. As formulações base (A0, A0', B0, B0_e, C0 e D0) apresentam níveis razoáveis de hidrofobicidade, com ângulos de contacto com água ligeiramente superiores a 90°.

A comparação entre o provete B0 e B0_e demonstra que o equipamento utilizado não é uma variável que altere significativamente o comportamento da superfície, verificando-se apenas uma alteração no ângulo de contacto com o hexadecano cujo valor se encontra na gama de difícil medição, pelo achatamento da gota.

Os provetes Af/Af' em virtude de terem sido aditivados com um agente de aumento da energia de superfície, apresentam ângulos de contacto com os líquidos polares mais baixos. No entanto, tendo em consideração que estes ângulos são $\gg 10^\circ$, não se pode considerar estas superfícies como sendo superhidrofílicas, não se esperando a formação da camada de água protetora. Em função do que foi discutido no estado da arte, estes provetes não deverão ser considerados *easy-clean*, usando as propriedades de superfície como critério.

Os restantes provetes aditivados todos apresentam um nível elevado de hidrofobicidade, atingindo-se ângulos de contacto com água mais elevados do que a referência (excetuando C4 e D4). Também o ângulo de contacto do etileno glicol aumenta para muitos destes provetes, podendo-se assim esperar razoável nível de oleofobicidade.

Na Figura 11 apresentam-se os resultados para a medição dos ângulos de contacto de equilíbrio para os vernizes em pó (incluindo linhas de referência com os valores de A0'):

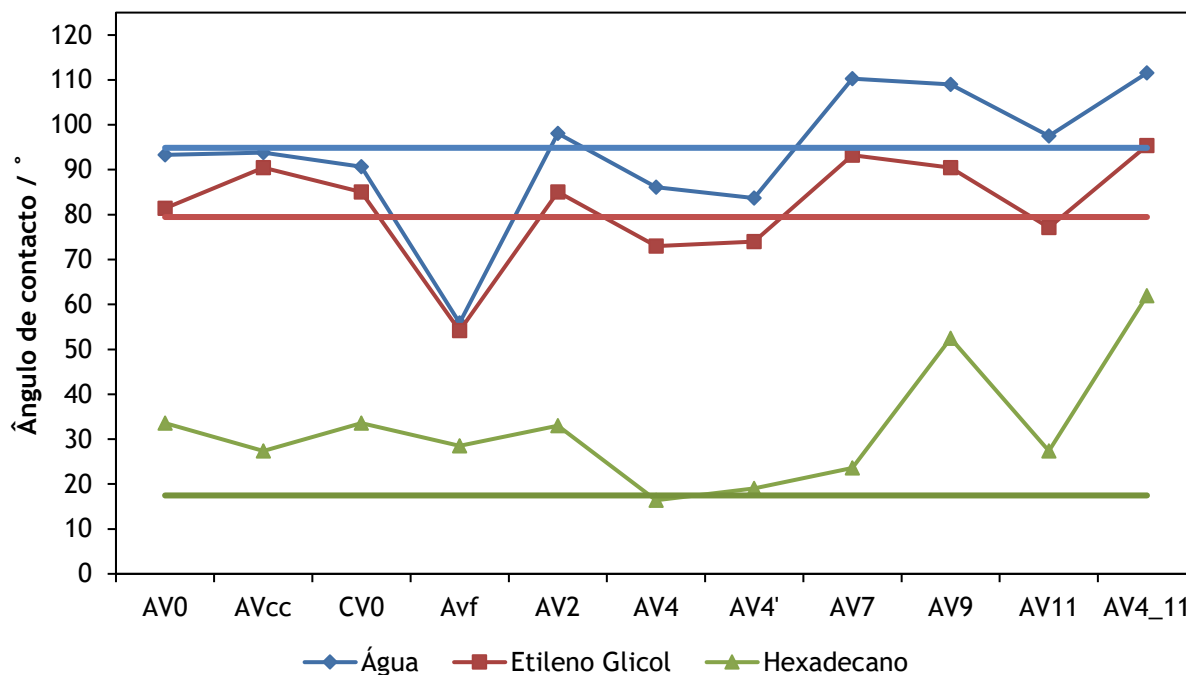


Figura 11 - Ângulos de contacto - provetes de verniz.

Para os vernizes também não se verifica qualquer alteração significativa com a alteração da resina do verniz, i.e., as formulações base (AV0 e CV0) apresentam ângulos de contacto próximos para todos os líquidos estudados. É possível constatar que os vernizes são geralmente mais repelentes às substâncias apolares que as tintas, apresentando ângulos de contacto com hexadecano geralmente maiores.

Verifica-se que os aditivos de diminuição de energia superficial (Hidrofóbico 2, 7, 9 e 11), usados em tinta e em verniz, têm maior efeito nas tintas relativamente a hidrofobicidade. No caso do aditivo de aumento de energia de superfície, o provete AVf atinge os mais baixos ângulos para água e etileno glicol. No entanto, tal como Af, este provete não demonstra ângulo de contacto suficientemente baixo para ser classificado como hidrofílico, no contexto de facilidade de limpeza.

As modificações no agente de fluxo (4 e 12) mostram pouco efeito na repelência das superfícies, apenas os provetes A12 e AV4_11 apresentam aumento dos ângulos de contacto (em relação a A0 e AV11 respetivamente).

Os resultados obtidos têm particular significado em termos relativos, no Apêndice D apresenta-se a normalização dos ângulos de contacto com a água pelo valor do ângulo de contacto com água da referência (A0), para tinta e para verniz, Figuras D. 1 e D. 2,

respetivamente. No Apêndice D apresenta-se os valores tabelados da normalização dos ângulos de contacto dos diferentes provetes pelos valores das referências de tinta (A0) e verniz (AV0), para todos os líquidos, Tabelas D. 1 e D. 2.

Com os valores medidos de ângulos de contacto foi então possível calcular as tensões superficiais pelos métodos descritos anteriormente. Os valores calculados pelo método de *Owens/Wendt* estão representados nas Figuras 12 e 13, por ordem crescente de tensão superficial total, e tabulados no Apêndice E, Tabelas E. 1 e E. 2. Foram também calculadas as tensões superficiais pelo método de *Fowkes* (usando os pares água-hexadecano e etileno glicol-hexadecano), e os resultados obtidos estão tabelados no Apêndice E, Tabelas E. 1 e E. 2.

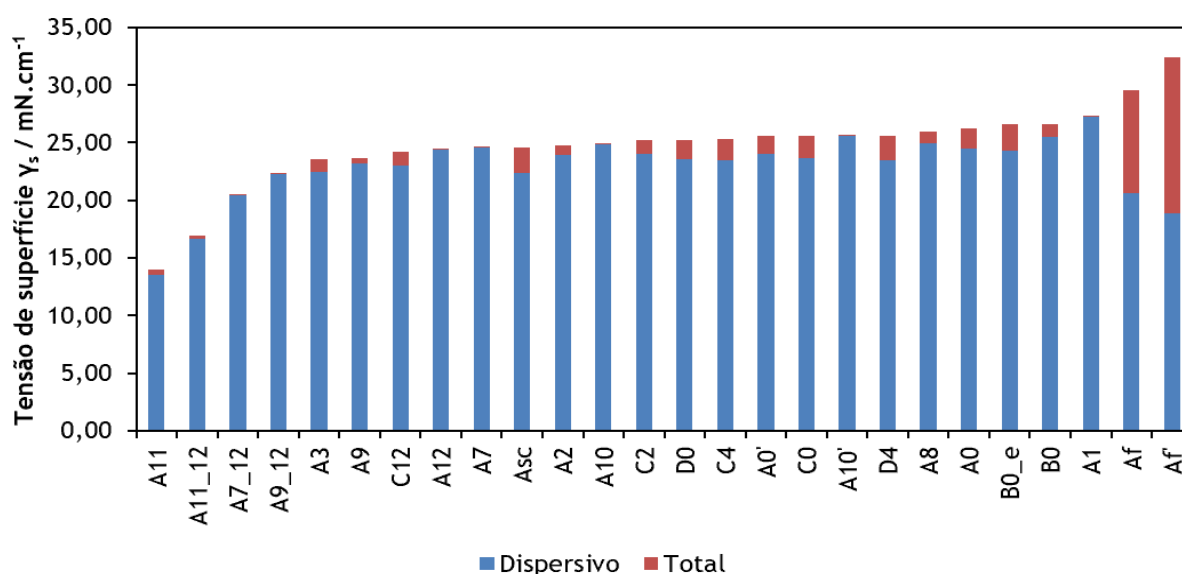


Figura 12 - Tensões de superfície - provetes de tinta.

Apesar do estudo de ângulos de contacto demonstrar um nível alto de hidrofobicidade, entre as tintas aditivadas com agentes de redução de tensão de superfície, verifica-se que estes revestimentos hidrofóbicos têm tensões de superfície totais muito próximas da referência.

Existem alguns provetes, nomeadamente A11 e A11_12, que apresentam tensões totais consideravelmente reduzidas, inferiores a 20 mN.cm^{-1} . No entanto, a generalidade destas formulações hidrofóbicas demonstra alterações apenas na componente polar da tensão (secção vermelha no gráfico de barras), e não no total. Ou seja, apesar de as tensões de superfície serem idênticas à referência, estes revestimentos têm afinidade muito reduzida para compostos polares, e assim a tensão interfacial entre o revestimento e o líquido será também elevada, o que pela equação de *Young* (1) se traduz em maiores ângulos de contacto.

As tensões de superfície interfacial entre os revestimentos e os líquidos estudados estão apresentadas no Apêndice E, Tabelas E. 3 e E. 4.

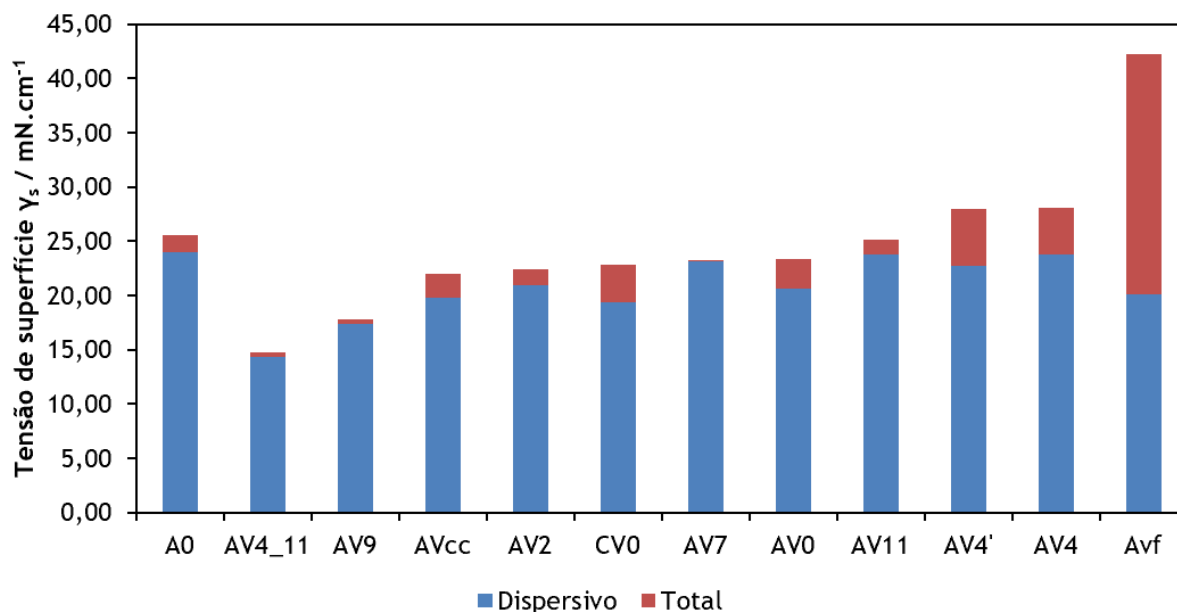


Figura 13 - Tensões de superfície - provetes de verniz (e referência, A0).

As tensões de superfície dos vernizes são no geral mais reduzidas que as das tintas, como se pode constatar pela comparação de A0 com os restantes provetes na Figura 13.

Como se verificou nas tintas, alguns dos aditivos usados para diminuir a energia de superfície (AV2, AV7 e AV11) não alteram significativamente a tensão superficial total, tendo apenas efeito na componente polar.

As tensões calculadas têm significativa importância pela constatação de que a mistura de aditivos pode ter efeitos contrários aos aditivos separados. AV4_11 tem a menor tensão total, enquanto este valor para AV4/AV4' e AV11 é superior à formulação base.

O estudo dos pares de provetes de composição análoga e espessura distinta (A0-A0', Af-Af', A10-A10' e AV4-AV4') mostra que não existem diferenças significativas com a alteração da espessura, sendo que as pequenas diferenças que efetivamente se encontra podem ser, em parte, justificadas com o erro de medição dos ângulos de contacto. Portanto pode-se retirar desse estudo que, desde que se garanta cobertura suficiente do substrato, a energia de superfície não varia significativamente com a espessura.

O estudo do efeito das cargas demonstra ligeira alteração entre as formulações base quando se remove a carga, no caso da tinta, ou quando se acrescenta carga, no caso do verniz, no entanto são alterações muito pequenas e assim este não será um fator importante a estudar na alteração da energia de superfície das formulações.

4.3 Espalhamento de água

Em seguida, nas Figuras 14 e 15, estão representados os resultados do ensaio de avaliação da área de água acumulada na superfície, medidos com o software ImageJ, em ordem crescente de área (e a classificação qualitativa dos estudos preliminares).

No Apêndice F apresenta-se os resultados tabelados de área de espalhamento, Tabelas F. 1 e F. 2, onde se inclui estudo gravimétrico de alguns provetes.

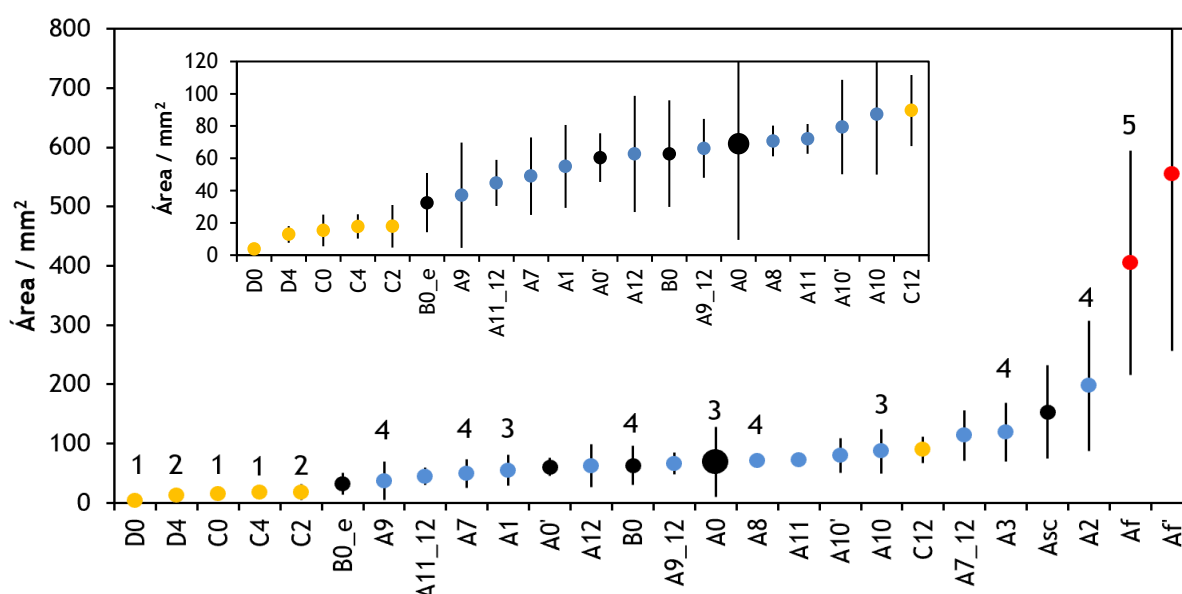


Figura 14 - Áreas de espalhamento de água nas superfícies de tinta em pó, 3 ensaios.

Ao contrário do que se verificou no estudo dos ângulos de contacto, os sistemas de resinas são o principal fator diferenciador entre as diversas tintas. Os sistemas D e C, assinalados no gráfico em amarelo, mostram elevada resistência a serem molhados, com as áreas de espalhamento de água nas tintas preparadas com estas resinas a serem praticamente desprezáveis, quando comparadas com as tintas da resina A.

No que diz respeito às tintas do sistema A, a formulação Af/Af', assinalada a vermelho, é a que apresenta maior espalhamento, $405 \pm 109 \text{ mm}^2$ e $555 \pm 172 \text{ mm}^2$. Isto deve-se à maior tensão superficial destes provetes, que sendo relativamente alta, vai levar a espalhamentos maiores. No entanto, como previsto pela medição de ângulos de contacto, este espalhamento é ainda reduzido em relação à área total de ensaio, $\sim 4000 \text{ mm}^2$. Não se verifica a formação da camada protetora na presença de água.

Os aditivos de diminuição de energia de superfície na resina A (marcados no gráfico a azul) têm valores de espalhamento próximo do valor de referência (A0), $69 \pm 34 \text{ mm}^2$, sendo que o mínimo de área foi atingido pelo provete A9, com área um pouco superior a metade do

valor de referência, $37 \pm 19 \text{ mm}^2$. Os maiores valores de espalhamento foram obtidos com os provetes A2 e A3, com áreas de espalhamento de $198 \pm 64 \text{ mm}^2$ e $119 \pm 29 \text{ mm}^2$, respetivamente. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos pela medição do ângulo de contacto, sendo que A9 é um dos provetes mais hidrofóbicos e A2 e A3 obtiveram os mais baixos ângulos de contacto com água (dos provetes destacados a azul).

As modificações no agente de fluxo, 4 e 12, tenderam a aumentar a área espalhada, com a exceção do provete A11_12, $45 \pm 7 \text{ mm}^2$, que teve área consideravelmente inferior a A11, $72 \pm 5 \text{ mm}^2$.

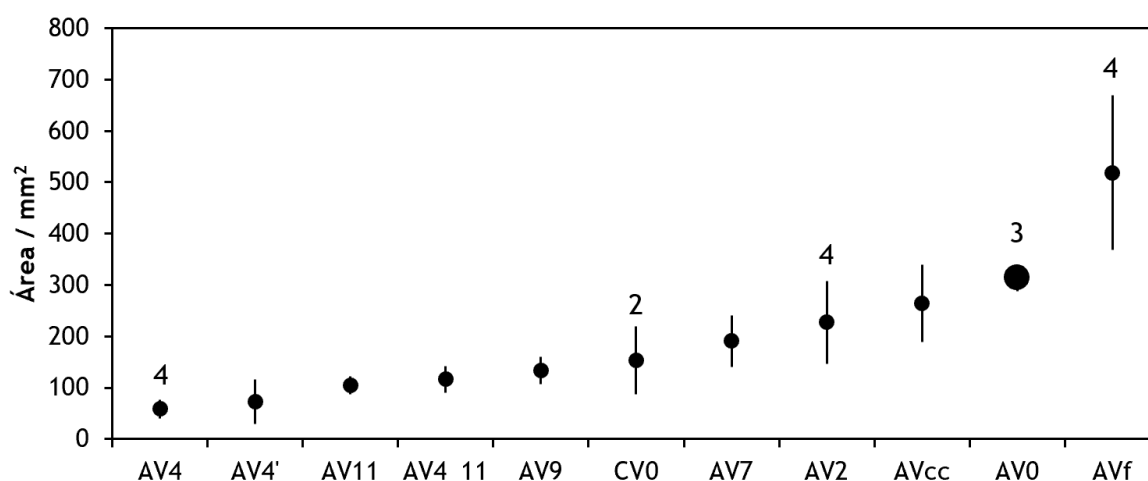


Figura 15 - Áreas de espalhamento de água nas superfícies de verniz em pó, 3 ensaios.

No caso dos vernizes, estes apresentam áreas de espalhamento geralmente maiores que as tintas. As formulações base dos sistemas de resinas estudados (AV0 e CV0) não demonstram a mesma diferença de comportamento que acontece nas tintas. A aditivação é o maior fator diferenciador.

Nestas amostras, todos os aditivos de diminuição de energia de superfície apresentam menor área do que a referência. A alteração no agente de fluxo, AV4/AV4', apresenta o mais reduzido espalhamento, $58 \pm 10 / 73 \pm 25 \text{ mm}^2$. Este resultado não é o esperado, tendo em consideração os resultados para a medição dos ângulos de contacto, sendo os ângulos de contacto medidos para a água em AV4/AV4' inferiores à formulação base (AV0).

Semelhante às tintas, o aditivo Hidrofílico demonstra o maior espalhamento. No entanto este espalhamento, $519 \pm 87 \text{ mm}^2$, não é suficiente para a formação de uma camada uniforme sobre a superfície, de $\sim 4000 \text{ mm}^2$.

Neste teste foram novamente estudados os provetes de igual formulação, mas diferente espessura. Os resultados obtidos para estas amostras reforçam a conclusão anteriormente atingida, de que a espessura não tem efeito no comportamento da superfície, reforçando

também a validade do método, já que se obteve áreas muito próximas entre os pares de constituição análoga.

Da mesma forma foram estudados novamente os provetes de formulação B0: B0 e B0_e, mas neste caso não se replica a conclusão retirada dos estudos de energia de superfície, com o provete B0_e a apresentar área consideravelmente mais baixa.

A presença de cargas tende a diminuir a área de retenção, tanto no caso das tintas em pó, como no caso dos vernizes em pó. Esta diferença é, no entanto, pequena e pode-se considerar que a interação com água não é particularmente influenciada pela presença destes compostos.

Em seguida, na Figura 16, apresenta-se a comparação entre as áreas de espalhamento e os ângulos de contacto. A azul estão representadas as formulações com resina A, a amarelo as formulações com resina B, a laranja as formulações com as resinas C e D e a cinzento os vernizes.

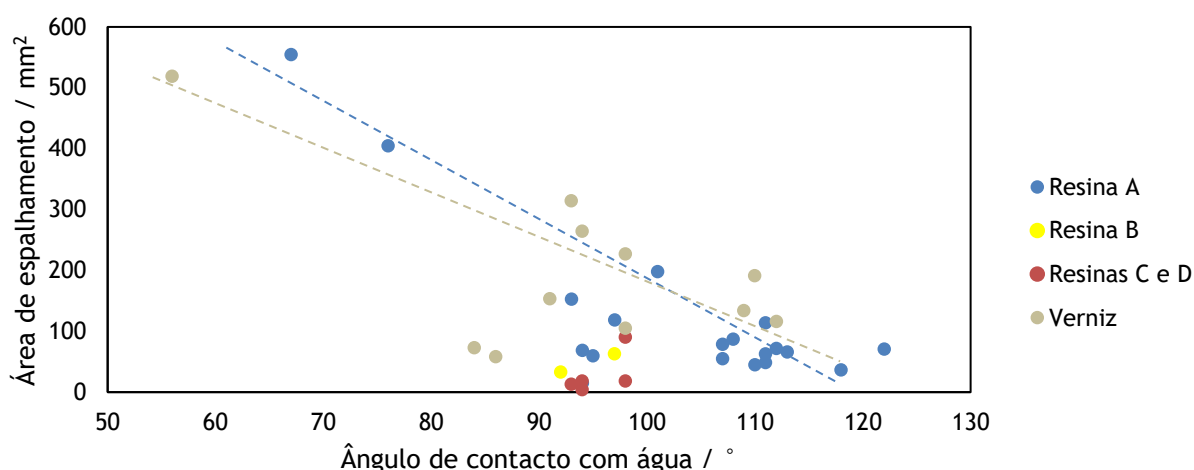


Figura 16 - Relação entre a área de espalhamento e o ângulo de contacto com a água.

Verifica-se que apesar de existir considerável dispersão nos resultados, existe uma tendência de diminuição da área espelhada com o aumento do ângulo de contacto para provetes do sistema de resinas A e de verniz (com AV4 e AV4' a não respeitar esta tendência). Assim, conclui-se que a hidrofobicidade afeta a área de água retida neste ensaio, não sendo, no entanto, o único fator a influenciar os resultados (como se vê pelo efeito da alteração de resinas, mesmo estas tendo tensões de superfície muito próximas).

Os resultados obtidos são também concordantes com os estudos preliminares. Os provetes com a menor área já tinham sido qualitativamente avaliados com nota 1 e 2; os provetes com espalhamento próximo da referência com 3 e 4; e os com maior espalhamento com 5. Mantem-se também a consistência a avaliação binária de remoção de resíduo, com os provetes A7, A8 e A9 a apresentar contaminações persistentes.

4.4 Espalhamento de óleo

Em seguida, nas Figuras 17 e 18, apresentam-se as áreas de espalhamento pré-lavagem e após a primeira lavagem, para os provetes de tinta:

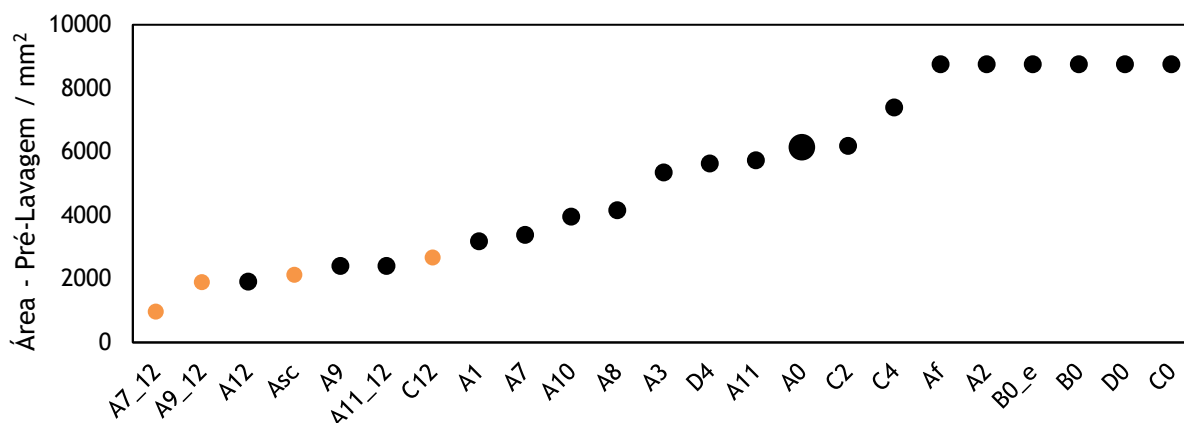


Figura 17 - Área de espalhamento de óleo (área pré-lavagem), provetes de tinta (1 ensaio).

A área de espalhamento inicial é consideravelmente extensa, verificando-se que o espalhamento é total após aplicação (~9000 mm²). Por ação da elevada oleofobicidade de alguns provetes existe o “encolhimento” da camada de óleo, sendo que a quantidade de contaminante não é alterada, criando-se zonas mais intensamente contaminadas.

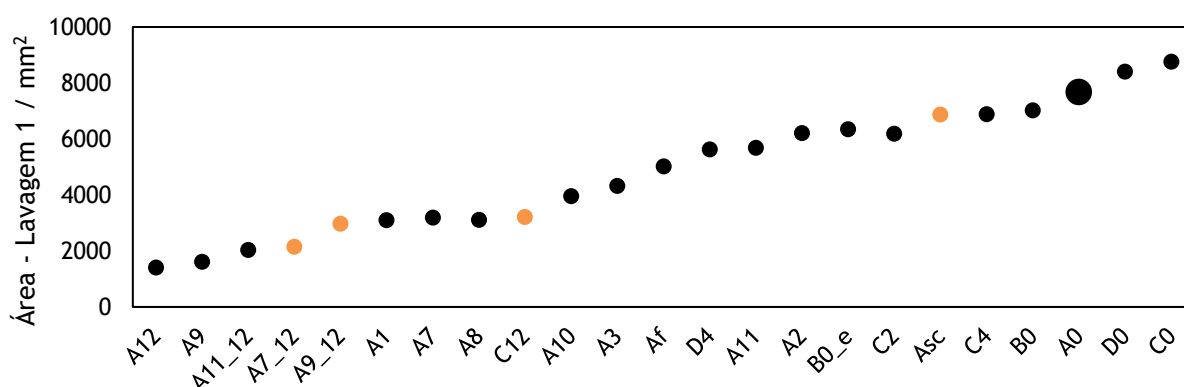


Figura 18 - Área de espalhamento de óleo, após Lavagem 1, provetes de tinta (1 ensaio).

Durante a primeira lavagem básica (passagem de água corrente durante 10 s), é claramente visível o arrastamento de algum óleo pigmentado para fora das placas, sendo que nos provetes mais oleofílicos, com resíduo mais espalhado, ocorre uma visível redução de intensidade de contaminação, bem como da área espalhada. Nos mais oleofóbicos ocorre uma redução de intensidade idêntica, que pode ser ou acompanhada de redução da área ou pode ocorrer um re-espalhamento dos resíduos, diminuindo a massa de óleo, mas aumentando a área de contaminação (Asc, A7_12, A9_12 e C12, assinalados a laranja). No Apêndice G apresenta-se uma explicação para este fenómeno de re-espalhamento.

O teste de espalhamento de óleo é de natureza destrutiva. Por esse motivo a realização de múltiplos ensaios é uma questão logística de difícil resposta, sendo que, para validação do método, foram feitos 2 ensaios para os provetes de verniz, mas apenas 1 ensaio para as tintas. Em seguida nas Figuras 19 e 20, apresentam-se os resultados obtidos para o espalhamento de óleo nos provetes de verniz, incluindo os desvios padrão da média:

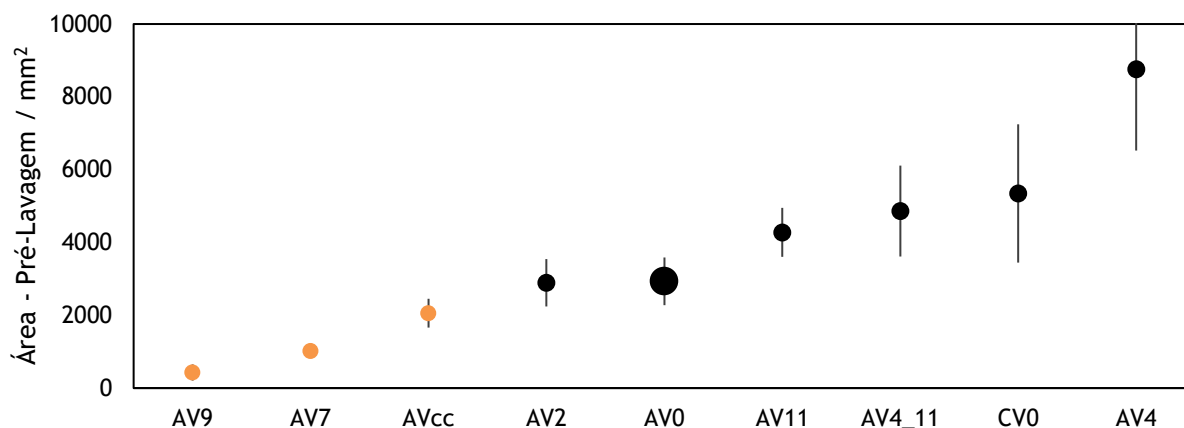


Figura 19 - Área de espalhamento inicial de óleo, provetes de verniz (2 ensaios).

Os provetes de verniz apresentam um comportamento genericamente mais oleofóbico, com o encolhimento anteriormente descrito a ser consideravelmente mais prevalente nestas amostras (com o uso dos mesmos aditivos, Hidrofóbico 2, 7, 9 e 11).

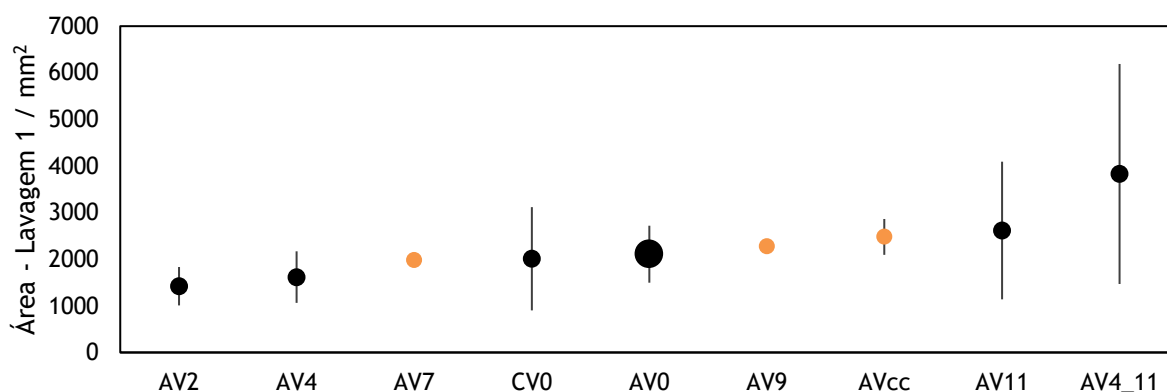


Figura 20 - Área de espalhamento de óleo, após Lavagem 1, provetes de verniz (2 ensaios).

Após a Lavagem 1, existe uma notável redução de intensidade de contaminação e da área contaminada. No caso dos provetes mais oleofóbicos (AVcc, AV7 e AV9, assinalados a laranja), verifica-se que tal como nas tintas há um re-espalhamento dos resíduos durante a lavagem (aumento da área de espalhamento).

A Lavagem 1 demonstra um considerável aumento no desvio padrão das áreas medidas. O ato de lavagem introduz no sistema erros relacionados com a distribuição irregular dos resíduos na superfície.

O estudo de alteração de cor permite uma comparação mais precisa para este tipo de estudo, visto que, a mudança de cor é afetada tanto pela área espalhada, como pela intensidade dessa área, fornecendo uma avaliação mais fiável da quantidade de resíduo. A avaliação de cor só pode ser feita a partir da Lavagem 2, visto que há demasiado contaminante para se poder usar o espectrofotómetro, antes desta lavagem.

Assim, a medição de cor feita após a Lavagem 2 classifica os provetes em termos de facilidade de limpeza básica. Considera-se que as formulações que demonstram a maior alteração de cor (dE) são as que contêm a maior quantidade de contaminante, após dois ciclos de lavagem ligeira (10 s de passagem de água corrente e 10 ciclos de ação mecânica com dispersante).

Nas Figuras 21 e 22 estão presentes os resultados para a medição de alteração de cor, após Lavagem 2, nos provetes de tinta e de verniz em pó, respetivamente:

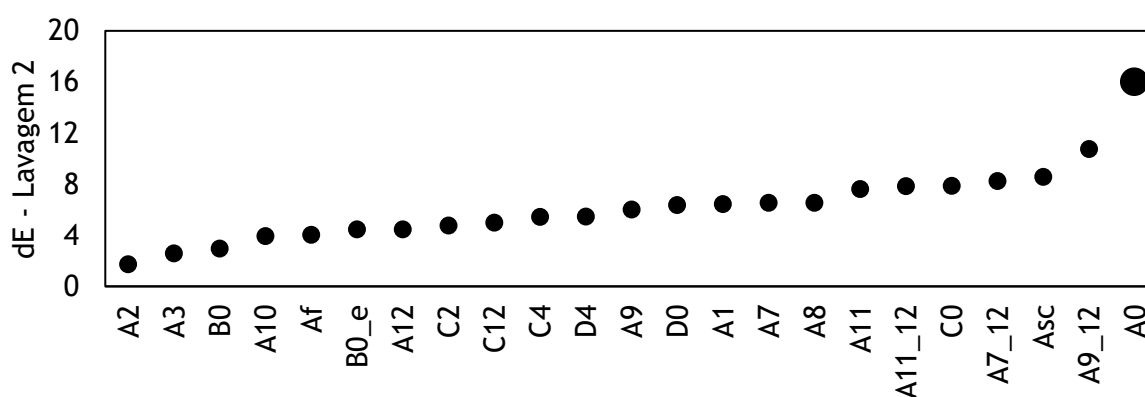


Figura 21 - Alteração de cor (dE), após Lavagem 2, provetes de tinta (1 ensaio).

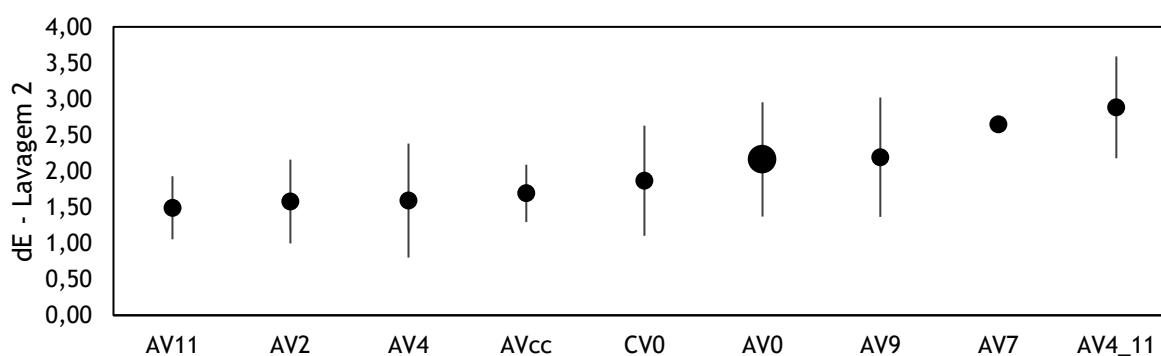


Figura 22 - Alteração de cor (dE), após Lavagem 2, provetes de verniz (2 ensaios).

O elevado desvio padrão nesta medição de cor demonstra a dificuldade em garantir que os 10 ciclos de ação mecânica aplicados têm intensidade igual. Desta forma os resultados perdem considerável valor comparativo. No entanto, verifica-se uma elevada diferença entre tinta e verniz, com as tintas a apresentar dE consideravelmente superior, ou seja, maior quantidade de contaminante.

É esperado que a Lavagem 3 seja mais reproduzível, sendo o objetivo avaliar a capacidade máxima de remoção de resíduos, sem o uso de agentes de limpeza agressivos.

Nas Figuras 23 e 24 estão presentes os resultados para a medição de alteração de cor, após Lavagem 3, nos provetes de tinta e de verniz em pó, respetivamente:

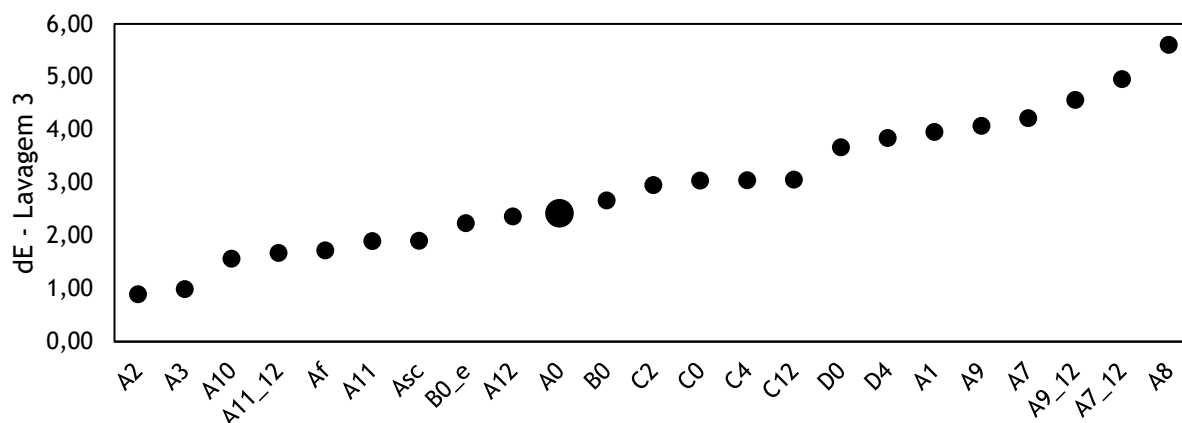


Figura 23 - Alteração de cor (dE), após Lavagem 3, provetes de tinta (1 ensaio).

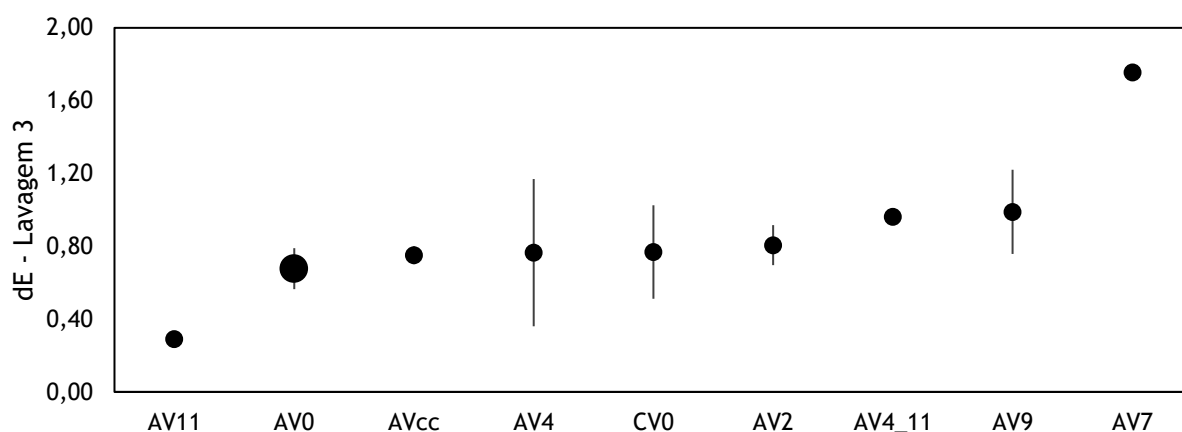


Figura 24 - Alteração de cor (dE), após Lavagem 3, provetes de verniz (2 ensaios).

A medição de cor após a lavagem 3 apresenta desvios padrão pequenos, para a maior parte dos provetes de verniz. Ou seja, os resultados deste teste são mais consistentes que os obtidos na Lavagem 2.

Avaliando os resultados para as formulações de tinta neste teste, pode distinguir-se os provetes A2 e A3, que demonstram a maior facilidade na remoção dos resíduos. Este resultado contrasta com os resultados obtidos para a medição dos ângulos de contacto, em que estes provetes não apresentaram ângulos particularmente elevados com nenhum dos líquidos avaliados.

Os provetes hidrofóbicos A10, A11, A12 e A11_12 demonstram também dE mais pequeno que a referência. Os aditivos 7, 8 e 9, que já tinham sido anteriormente distinguidos pela tendência de captar resíduos sólidos, no estudo preliminar e no teste de espalhamento com suspensão aquosa, mostraram a maior diferença de cor após a última lavagem.

No caso dos vernizes, os provetes mais repelentes não demonstram a menor contaminação. Com a exceção de AV11, todos os vernizes aditivados com agentes de redução da tensão superficial (AV2, AV7, AV9 e AV4_11) apresentaram maior quantidade de resíduos, em relação à referência.

Os resultados deste método mostram que a aditivação é um fator de maior relevância para a facilidade de limpeza do óleo na superfície, em relação à variação do sistema de resinas.

Na Figura 25, apresenta-se a relação entre a alteração de cor e os ângulos de contacto das superfícies com o hexadecano e o etileno glicol. Considera-se que o óleo usado terá um comportamento intermédio entre estes dois líquidos:

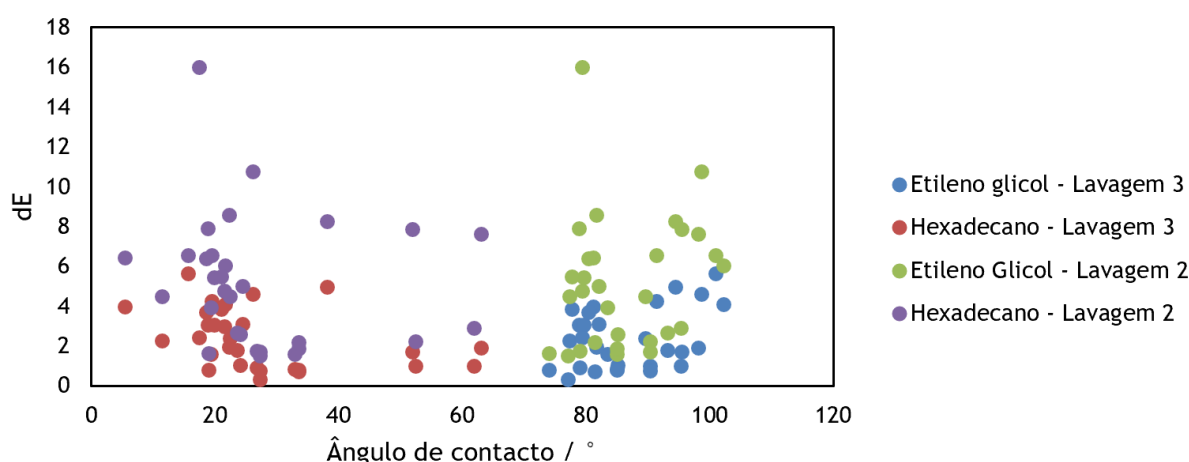


Figura 25 - Relação entre a alteração de cor após a Lavagem 2 e a Lavagem 3 e o ângulo de contacto com o etileno glicol e hexadecano.

Verifica-se que não existe qualquer tipo de tendência entre a alteração de cor e os ângulos de contacto para nenhuma das lavagens, estando os pontos completamente dispersos.

A Lavagem 2 está sujeita a elevado erro, sendo esperada a impossibilidade de estabelecer uma tendência. Já a Lavagem 3 parece não estar dependente da tensão de superfície: a capacidade máxima de remoção de resíduos (sem o uso de agentes agressivos) não é função da energia de superfície.

As medições de área de espalhamento e alteração de cor para este método estão tabeladas no Apêndice H, Tabelas H. 1, H. 2 e H. 3.

4.5 Imersão em óleo

Nas Figuras 26 e 27, apresentam-se os resultados da medição de alteração de cor após 5 minutos de imersão em óleo e 5 minutos de imersão em água com sabão e agitação, incluindo desvio padrão da média dos 3 ensaios:

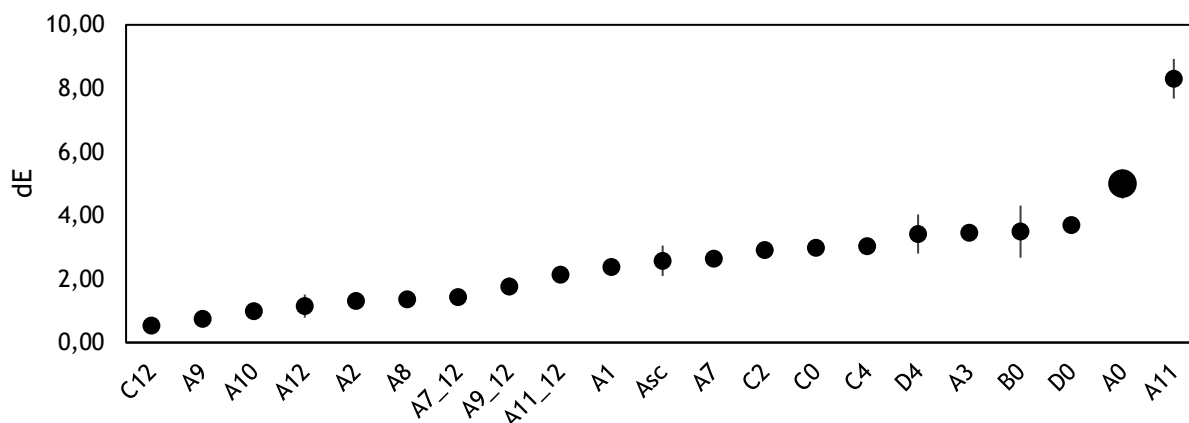


Figura 26 - Alteração de cor após imersão e lavagem, provetes de tinta (3 ensaios).

Verifica-se que todos os provetes têm menor intensidade de contaminação que a referência (A0), exceto A11. A11, em contraste com os resultados do método anterior, apresenta a maior alteração de cor.

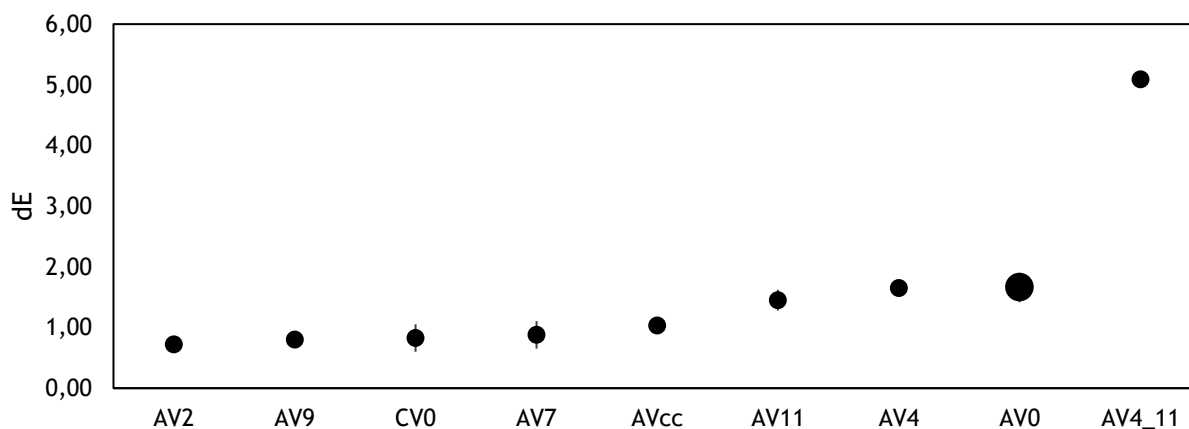


Figura 27 - Alteração de cor após imersão e lavagem, provetes de verniz (3 ensaios).

Em relação aos vernizes, o aditivo Hidrofóbico 11 está novamente associado a elevada variação de cor, pelo provete AV4_11. Todos os restantes provetes apresentam menor contaminação que a referência (AV0).

Tal como no teste anterior, os vernizes mostram maior facilidade de remoção de resíduos de óleo, em comparação às tintas, apresentando valores de dE consistentemente inferiores para provetes de igual aditivização (A2-AV2, A7-AV7, A9-AV9 e A11-AV11).

Este método procura avaliar a facilidade de limpeza, tal como a Lavagem 2 do método de espalhamento de óleo. No entanto, verifica-se que ao contrário dos elevados desvios dessa lavagem, este método tem reduzidos desvios padrão da média. Ou seja, a automatização da lavagem cumpriu o objetivo pretendido: fazer com que a metodologia seja mais reproduzível.

Verifica-se que os resultados são distintos dos resultados do método anterior, sendo que, pela análise da Figura 28, se pode ver que existe uma relação entre as alterações de cor medidas e os ângulos de contacto com etileno glicol e hexadecano:

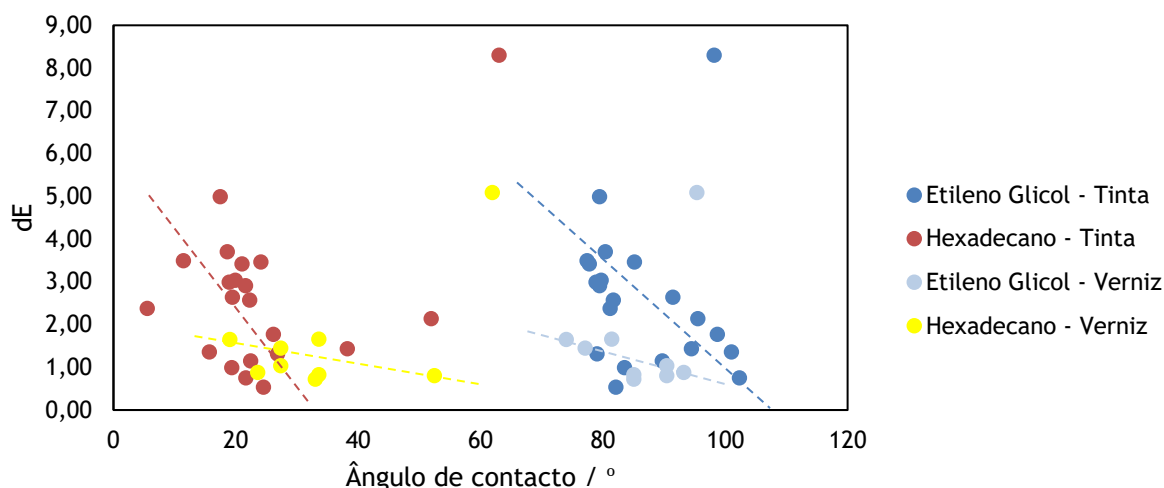


Figura 28 - Relação entre a alteração de cor após contaminação e lavagem e o ângulo de contacto com o etileno glicol e hexadecano.

Apesar de dispersos, os pontos do gráfico mostram uma tendência de diminuição da alteração de cor (diminuição da contaminação), com o aumento do ângulo de contacto do etileno glicol e do hexadecano (sendo que o óleo de cozinha terá um comportamento próximo a estes líquidos).

No caso dos vernizes, verifica-se uma menor dispersão, mas menor sensibilidade do aumento do ângulo de contacto para ambos os líquidos, em relação às tintas.

Os provetes A11 e AV4_11, são de especial destaque por terem elevados ângulos de contacto com os líquidos, mas também elevada alteração de cor. Estes provetes não seguem a tendência evidenciada pelas restantes amostras.

Os valores de alteração de cor, após os ensaios de imersão, estão tabelados no Apêndice I, Tabelas I. 1 e I. 2.

4.6 Estudo de morfologia

Foram feitos estudos de morfologia às 6 formulações base: A0, B0, C0, D0, AV0 e CV0, representadas na Figura 29:

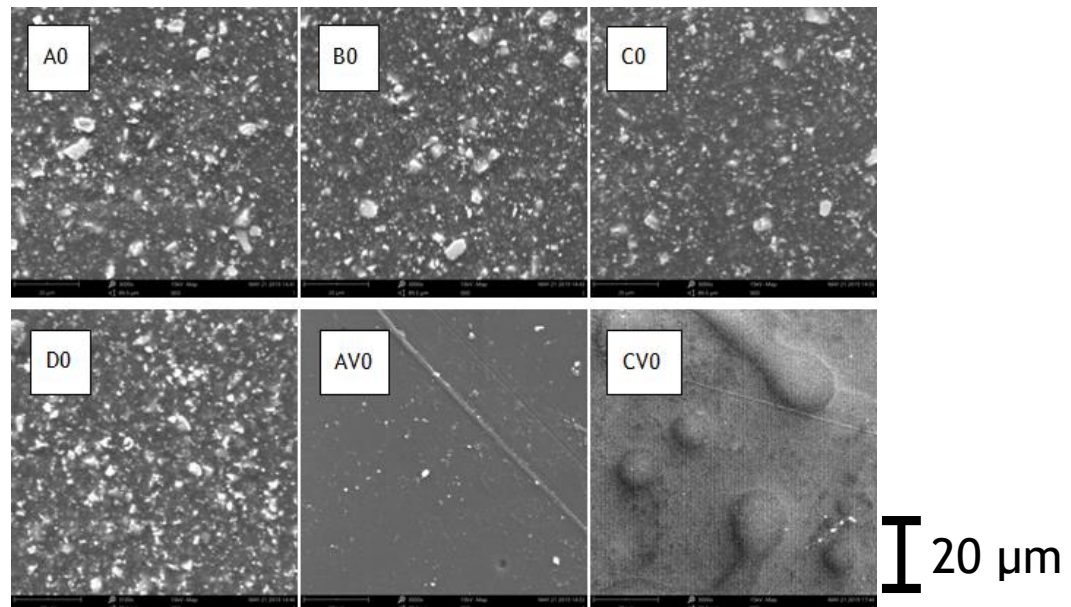


Figura 29 - Morfologia das formulações base (resolução x3000).

Verifica-se que em termos de morfologia, o sistema A apresenta a topografia mais rugosa, demarcada pelos pontos mais claros e mais negros da imagem, que representam zonas de amplitude mais elevada. Os sistemas C e D apresentam a menor rugosidade entre as tintas. O verniz AV0 demonstra uma superfície completamente lisa, sem que se detete irregularidade na escala microscópica.

A topografia das tintas em relação aos vernizes é potencialmente o fator decisivo no menor ângulo de contacto da água (e maior ângulo de contacto do hexadecano) em vernizes, visto que a rugosidade das tintas deverá permitir a infiltração de bolhas de ar, mantendo-se assim um estado de *Cassie* para água. No entanto, o hexadecano com uma inferior tensão de superfície, e com afinidade para compostos orgânicos, tem maior facilidade em molhar a superfície (penetrar as fissuras e poros), levando a um estado de *Wenzel* e prejudicando a repelência das superfícies de tinta em pó.

Os sistemas de resinas C, D e CV têm compostos ativos na sua constituição, sendo que uma análise de constituição demonstrou que estes compostos estão espalhados uniformemente pela superfície de C0 e D0, mas estão aglomerados em CV0, sob a forma das “bolhas” que se podem verificar na imagem. Este provete mostra possivelmente problemas de incompatibilidade dos seus constituintes, o que justifica este sistema de resinas não demonstrar o mesmo desempenho nos testes, em relação a AV0, que os sistemas C e D apresentaram, em relação a A0.

Assim as diferenças que se verificam no teste de espalhamento de água, para as diversas formulações base, deverão ser causadas pela facilidade em manter estável o estado de *Cassie*. Todas as tintas apresentam rugosidade que contribui para a hidrofobicidade do revestimento, no entanto, o efeito da rugosidade pode ser anulado para certos líquidos, como o hexadecano, ou para casos de aplicação de pressão, como foi a aplicação dinâmica por ação do pincel no espalhamento da água. Os componentes ativos de C e D não demonstram alterar consideravelmente os ângulos de contacto no equilíbrio, mas deverão ter efeito na contaminação dinâmica de água, fazendo com que a hidrofobicidade seja mais consistente. Já para o espalhamento de óleo verifica-se que não há diferenças consideráveis entre as resinas, na fase final do ensaio, sendo que neste caso o fluido terá a capacidade de molhar completamente a superfície de todas as formulações base.

Também foram feitos estudos de morfologia para alguns provetes com aditivos de interesse, nomeadamente: A7, A8, A9 e A11, representados na Figura 30:

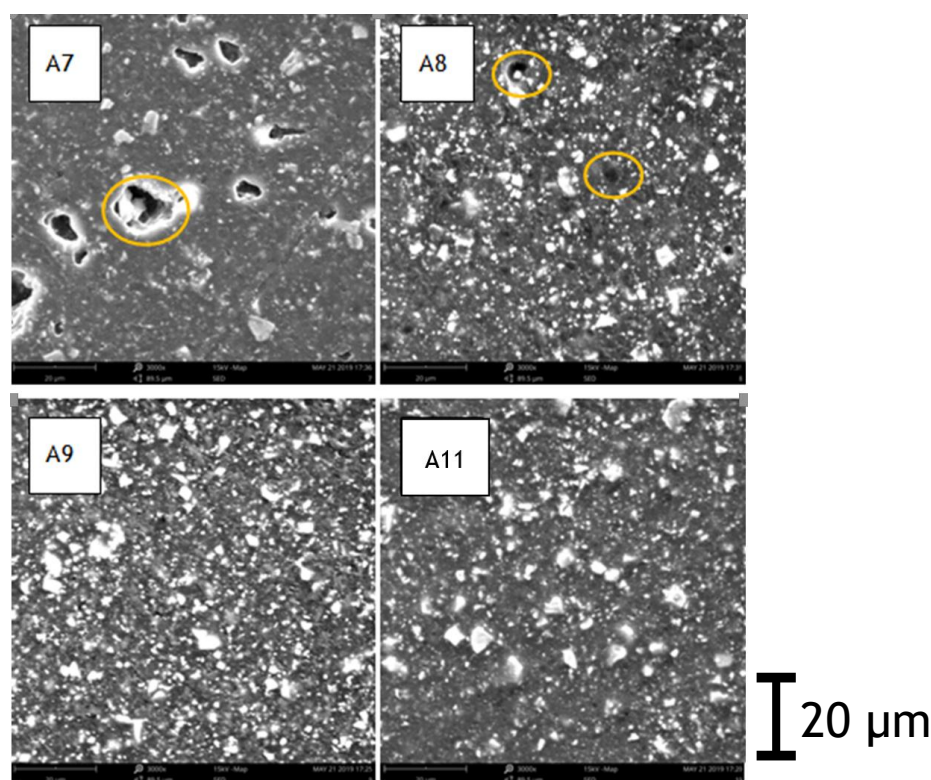


Figura 30 - Morfologia das formulações A7, A8, A9 e A11 (resolução x3000).

Os provetes A7, A8 e A9, apesar de apresentarem alguns dos melhores resultados a nível da sua hidrofobicidade, demonstraram tendência de captar resíduos sólidos, ficando visivelmente manchados. O estudo da superfície destes provetes demonstra a presença de rugosidade elevada e a presença de poros, de elevadas dimensões em A7 e elevada

concentração em A8 e A9. Estas características topográficas certamente são um fator importante na repelência destas superfícies, aumentando a fração de ar na interface. No entanto, se ocorrer a penetração de fluídos nos poros, vai haver também a destruição do estado de *Cassie* e das características *easy-clean*, bem como a acumulação de contaminantes dissolvidos ou suspensos nos fluidos, levando a contaminações persistentes.

Pelos resultados dos anteriores testes foi também considerado pertinente estudar o provete A11. Aqui não se verifica a mesma presença de poros ou rugosidade tão elevada como A7, A8 e A9, sendo a constituição química da superfície de maior importância para as propriedades de repelência. De facto o aditivo 11 mostrou consistentemente a maior repelência estática com hexadecano (e elevada repelência com etileno glicol). Assim concluiu-se que o aditivo 11 terá capacidade de manter o estado de baixa molhabilidade, mesmo para hexadecano.

No entanto, na interação dinâmica com óleo a conclusão altera-se, estando este aditivo presente nas formulações com a menor remoção de óleo nos ensaios de imersão (A11 e AV4_11). Esta alteração comportamental poderá também estar relacionada com uma transição de *Cassie/Wenzel*. No entanto, tendo em conta a semelhança de morfologia entre A11 e a formulação base (A0), a justificação do comportamento observado poderá ser mais complexa, com variáveis para além da energia de superfície e morfologia.

4.7 Distinção das melhores formulações para comercialização

Usando os resultados obtidos como critério: área espalhamento de água, facilidade de ser contaminado por contaminante aquoso; alteração de cor após a Lavagem 3 do teste de espalhamento de óleo, capacidade máxima de remoção de resíduos de óleo; e a alteração de cor no teste de imersão, facilidade de remoção de resíduos de óleo; foi possível selecionar as formulações com potencial comercial. A análise detalhada dos provetes (exclusão de provetes em função de resultados considerados negativos) está apresentada no Apêndice J, Tabelas J. 1 e J. 2.

As formulações de tinta em pó consideradas mais viáveis para desenvolvimento futuro são: A10, A12 e A11_12. E as formulações de verniz em pó consideradas mais viáveis para desenvolvimento futuro são: AV2 e AV11.

5 Conclusões

Os objetivos principais da dissertação passaram pela implementação de métodos de avaliação de facilidade de limpeza, em revestimentos de tinta em pó, e pela seleção das formulações com maior potencial para comercialização. De facto, apesar da ausência de normas referentes ao tema, foram desenvolvidos métodos que responderam satisfatoriamente ao pretendido. Foram também aplicadas metodologias tradicionais para o estudo da tensão superficial e de morfologia, que complementam e ajudam a justificar os resultados obtidos pelo estudo da facilidade de limpeza.

A reprodutibilidade dos métodos foi avaliada em função dos desvios padrão dos resultados. Enquanto que o método de espalhamento de óleo apresentou elevados desvios para a Lavagem 2 (consequência da limpeza por ação manual), a automatização introduzida no teste de imersão, por via de agitação mecânica (barra magnética e placa de agitação), mostrou a possibilidade de implementar um método de lavagem reprodutível. Os restantes testes, espalhamento de água e espalhamento de óleo (Lavagem 3), também mostram boa reprodutibilidade.

Em relação aos resultados obtidos, pelos referidos métodos, verifica-se que a abordagem hidrofílica prevalecente na literatura não mostra ser aplicável no contexto das tintas em pó, com os provetes mais hidrofílicos a atingir ângulos de contacto com água superiores a 50° ($>>10^\circ$). Este tipo de revestimento é naturalmente hidrofóbico, dada a sua constituição orgânica, e atingir espalhamento considerável é um desafio para além do âmbito deste trabalho. Assim apenas a abordagem hidrofóbica é viável.

Em relação à hidrofobicidade dos restantes provetes, verifica-se que existe um conjunto de amostras que atingem ângulos de contacto com água elevados. Particularmente A7, A8, A9, A11, A12, A7_12, A9_12, A11_12, AV7 e AV4_11 atingem valores superiores a 110° , que já se encontram na gama de muitos produtos, de natureza hidrofóbica, considerados *easy-clean*. No entanto, quando se aplicam as metodologias de estudo de facilidade de limpeza desenvolvidas, verifica-se que os ângulos de contacto não são uma medição definitiva das propriedades pretendidas, sendo que os provetes com o melhor desempenho nos testes realizados são consideravelmente hidrofóbicos, mas os mais hidrofóbicos não têm necessariamente o melhor desempenho. Assim pode-se concluir que a hidrofobicidade é um fator necessário, mas não suficiente para uma superfície ser *easy-clean*. O mesmo se pode concluir em relação à oleofobicidade.

A morfologia é um dos fatores que também terá grande peso nesta classificação, sendo que esta variável não só afeta a própria repelência da superfície (como descrito pela equação de *Cassie-Baxter* (2)), como pode facilitar ou dificultar a remoção dos resíduos que conseguem

depositar-se. Verifica-se que a baixa energia de superfície, de alguns aditivos utilizados, causa o aparecimento de furos, que podem ter dimensão macroscópica, as chamadas crateras, ou podem ter dimensões microscópicas, como pode ser analisado no caso dos aditivos 7, 8 e 9. Estes aditivos apesar de apresentarem os maiores ângulos de contacto com água e etileno glicol, e apresentarem resultados razoáveis no contexto dos testes de espalhamento de água e imersão em óleo, apresentam poros microscópicos, onde ocorre acumulação de resíduos. Para ambos os casos, a irregularidade da superfície leva a particular dificuldade na remoção das contaminações entranhadas, o que vai contra a própria definição de *easy-clean* que se pretende atingir.

Comparando vernizes e tintas, verifica-se que os vernizes apresentam muito pouca rugosidade (o sistema CV é excecional, pelas imperfeições da superfície). Isto leva a uma menor hidrofobicidade e maior facilidade em serem contaminados, mas também a uma maior facilidade de remoção dos resíduos depositados, como se vê pela elevada retenção de água nos ensaios de espalhamento, mas reduzida alteração de cor, em comparação com a superfície pré-contaminação, após lavagens da superfície.

Comparando-se os restantes sistemas de resinas, o sistema B não se revela muito diferente da referência (A), apresentando resultados de ângulos de contacto, testes de facilidade de limpeza e morfologia idênticos. Os sistemas C, D e CV contêm um composto funcional na sua constituição, sendo que C e D apesar de mostrarem propriedades desejáveis (dificuldade de deposição de água), apresentam extensa irregularidade superficial macroscópica (efeito de casca de laranja e aparecimento de crateras) que dificulta a remoção de contaminantes. CV apresenta superfície irregular, tanto a nível topográfico como de constituição química, limitando as propriedades pretendidas do composto ativo.

O estudo de alteração de espessura e o de alteração do equipamento de produção não mostraram comportamentos consideravelmente distintivos entre os provetes de constituição análoga, podendo-se concluir que as superfícies estudadas podem ser consistentemente reproduzidas, mantendo-se as propriedades do produto. Também o estudo da remoção/adição de cargas mostrou reduzido efeito destes constituintes nas propriedades *easy-clean*.

De todas as formulações estudadas, A10, A12 e A11_12, no caso das tintas e AV2 e AV11, no caso dos vernizes, destacam-se como as formulações com maior potencial para comercialização. Apresentando resultados consistentemente melhores (menor área de espalhamento ou menor alteração de cor) que a formulação base (ou resultados próximos para alguns testes).

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo de implementar métodos de caracterização de propriedades *easy-clean* foi atingido com bom nível de sucesso, tendo sido elaborados métodos de avaliação, que contendo algumas limitações e necessitando otimização, forneceram resultados distintivos e poderão ser reproduzidos para estudo de superfícies *easy-clean*.

Também era objetivo do trabalho, distinguir a melhor formulação, entre as estudadas. Neste caso, enquanto foi possível distinguir as formulações com mais potencial, é aconselhável um estudo mais detalhado, pela elaboração de ensaios de compatibilidade, bem como estudos de exposição e envelhecimento.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

A par dos testes de facilidade de limpeza foi feito também um teste de compatibilidade para o aditivo 11. Este teste consistiu na mistura de pó de uma tinta de formulação base (A0) com tinta de formulação A11, nas proporções 995:5 e 5:995 (simulação de contaminações processuais) e em igual proporção (50/50), verificando-se razoável compatibilidade das tintas: As misturas 50/50 e A11 contaminado com A0 (0,5%) não apresentaram defeitos de superfície; A mistura de A0 com 0,5% de A11 apresentou um número reduzido de crateras.

6.3 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido contribui para a inovação no contexto das tintas em pó, sendo uma boa referência para trabalhos futuros. É, no entanto, necessário elaborar alguns estudos que não foram possíveis aplicar devido às limitações temporais associadas a uma dissertação de mestrado, nomeadamente, testes exposição ao ambiente (natural ou simulado) e testes de envelhecimento (natural ou acelerado).

7 Referências

- [1] P. G. de Lange, *Powder Coatings: Chemistry and Technology*, 2nd ed. Vincentz, 1991.
- [2] “Complete Guide to Powder Coatings,” 1999. [Online]. Available: [http://interlock.ir/uploads/File/downloads/Powder Coating.pdf](http://interlock.ir/uploads/File/downloads/Powder%20Coating.pdf). [Accessed: 10-Apr-2019].
- [3] “CIN Industrial coatings - markets.” [Online]. Available: <http://www.cin-industrial.com/portalind/portal/user/anon/page/scpmercadosintro.psml?categoryOID=62828080808980GC&contentid=938A808880CO&nl=en>. [Accessed: 11-Apr-2019].
- [4] J. Sander, L. Kirmaier, M. Manea, D. Shchukin, and E. Skorb, *Anticorrosive Coatings*. Vincentz Network GmbH & Co KG, 2010.
- [5] “CIN INDUSTRIAL COATINGS.” [Online]. Available: https://www.cin.com/pt/corporativo/cin/onde-estamos_10.html?det=2. [Accessed: 03-May-2019].
- [6] “CIN História.” [Online]. Available: https://www.cin.com/pt/corporativo/cin/quem-somos/historia_26.html. [Accessed: 03-May-2019].
- [7] “CIN acquire Govesan e reforça a sua liderança na Península Ibérica.” [Online]. Available: https://www.cin.com/fr/detalhe-noticia_70.html?idn=3. [Accessed: 09-Apr-2019].
- [8] C. Soldado, “CIN compra franceses da Monopol para reforçar segmento industrial,” *Público*, vol. Janeiro, 2016.
- [9] N. Carregueiro, “CIN compra 33,6% da Artilin por 495 mil euros,” *J. Negócios*, vol. Julho, 2002.
- [10] “Benefit from low dirt adhesion on facades thanks to the IGP-DURA®clean effect.” [Online]. Available: https://www.igp-powder.com/pim/storage/833/documents/web_igp-9650-001_duraclean_flyer_e_en.pdf. [Accessed: 26-Feb-2019].
- [11] I. P. Parkin and R. G. Palgrave, “Self-cleaning coatings,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 17, pp. 1689-1695, 2005.
- [12] S. E. J. Bell, “Robust Superhydrophobic Coatings for the Real World Superhydrophobic surfaces Artificial.” *Innovative Molecular Materials*, 2005.
- [13] V. A. Ganesh, H. K. Raut, A. S. Nair, and S. Ramakrishna, “A review on self-cleaning coatings,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 41, pp. 16304-16322, 2011.

- [14] S. Somasundaram and V. Kumaravel, "Application of Nanoparticles for Self-Cleaning Surfaces," in *Emerging Nanostructured Materials for Energy and Environmental Science*, 1st ed., 2019, pp. 471-498.
- [15] N. Yu, X. Xiao, Z. Ye, and G. Pan, "Facile preparation of durable superhydrophobic coating with self-cleaning property," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 347, no. May, pp. 199-208, 2018.
- [16] S. S. Latthe, R. S. Sutar, V. S. Kodag, A. K. Bhosale, A. M. Kumar, K. K. Sadasivuni, R. Xing, S. Liu, "Self - cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications," *Prog. Org. Coatings*, vol. 128, no. December 2018, pp. 52-58, 2019.
- [17] K. Inoue, Y. Nakae, and H. Nakatsuka, "Easily sievable powder coating composition," US Pat No. 5955530, 1998.
- [18] C. Martinez, U. Orduña, G. Loredó, J. Gutierrez, V. Martinez, J. Robles, J. Hernandez, A. Ortiz, "Easy clean coating applied on stainless steel metallic surfaces used in the manufacture of household appliances," US Pat No. 2014/0178591, 2014.
- [19] R. M. Flynn and W. W. Fan, "Perfluoropolyether silanes and use thereof," US Pat No. 7294731, 2015.
- [20] V. C. Malshe, S. Elango, S. S. Bhagwat, and S. S. Maghrabi, "Fluorinated acrylic copolymers: Part II: Polymeric surfactants," *Prog. Org. Coatings*, vol. 53, no. 3, pp. 212-216, 2005.
- [21] A. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wettability of Porous Surfaces," *R. Soc. Chemistry*, no. 5, pp. 546-551, 1944.
- [22] R. Füstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, and P. Walzel, "Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces," *Langmuir*, vol. 21, no. 3, pp. 956-961, 2005.
- [23] E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, and M. Erlich, "Cassie-Wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces: Is the dynamic Cassie-Wenzel wetting transition a 2D or 1D affair?," *Langmuir*, vol. 23, no. 12, pp. 6501-6503, 2007.
- [24] Gül Can, "Preparation, characterization and efficiency determination of easy-to-clean and antibacterial polymeric coatings," Istanbul Teknik Üniversitesi, 2013.
- [25] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, *An Introduction to Rheology*, 3rd ed. 1989.
- [26] O. Wagner, C. S. Yong, and J. Allen, "Easy-to-clean coatings. Raising the barriers to dirt," *European Coatings Journal*, pp. 32-37, Nov-2010.

- [27] S. L. Masia, M. X. Wang, and K. G. Caldwell, "Soil and dirt repellent powder coatings," CA Pat No. 2988640, 2016.
- [28] N. Hirayama, H. Nagayama, A. Takigawa, K. Sasaki M. Tsutsuki, Y. Otsuka, "Water-repellant glass products and process for the production thereof," US Pat No. 5415927, 1980.
- [29] J. L. Valimont, "Silane release surfaces on glass," US Pat No. 4263350, 1993.
- [30] "Mitsubishi Electric 's ' Smart Air Coating ' Keeps Grime Off Metal & Plastic," 2014. [Online]. Available: <https://www.mitsubishielectric.com/news/2014/0213-b.html>. [Accessed: 04-Mar-2019].
- [31] H. J. Perera, B. K. Khatiwada, A. Paul, H. Mortazavian, and F. D. Blum, "Superhydrophobic surfaces with silane-treated diatomaceous earth/resin systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 41, pp. 2-3, 2016.
- [32] L. M. V. Ferreira, "Revestimentos Hidrofóbicos," Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [33] K. R. Arturi, H. Jepsen, J. N. Callsen, E. G. Søgaaard, and M. E. Simonsen, "Superhydrophilicity and durability of fluoropolymer-TiO₂ coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 90, pp. 132-138, 2016.
- [34] R. Nosrati, A. Olad, and F. Maryami, "Visible-light induced anti-bacterial and self-cleaning waterborne polyacrylic coating modified with TiO₂/polypyrrole nanocomposite; preparation and characterization," *J. Mol. Struct.*, vol. 1163, pp. 174-184, 2018.
- [35] B. M. Raimundo and M. S. V. Vieira, "Superfícies auto-limpantes," 2015. [Online]. Available: [https://www.ecum.uminho.pt/pt/Media/Documents/Correio do Minho/2015/17-04-2015.pdf](https://www.ecum.uminho.pt/pt/Media/Documents/Correio%20do%20Minho/2015/17-04-2015.pdf). [Accessed: 05-Mar-2019].
- [36] A. Nakajima, T. Watanabe, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass," *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1-2, pp. 260-263, 2002.
- [37] H. Y. Lee, Y. H. Park, and K. H. Ko, "Correlation between surface morphology and hydrophilic/hydrophobic conversion of MOCVD-TiO₂ films," *Langmuir*, vol. 16, no. 18, pp. 7289-7293, 2000.
- [38] Q. Wang, Z. Cui, Y. Xiao, and Q. Chen, "Stable highly hydrophobic and oleophilic meshes for oil-water separation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 23, pp. 9054-9060, 2007.
- [39] P. Forsberg, F. Nikolajeff, and M. Karlsson, "Cassie-Wenzel and Wenzel-Cassie transitions on immersed superhydrophobic surfaces under hydrostatic pressure," *Soft Matter*, vol. 7, no. 1, pp. 104-109, 2011.

- [40] Z. H. Yao, P. F. Hao, X. W. Zhang, and F. He, "Static and dynamic characterization of droplets on hydrophobic surfaces," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 57, no. 10, pp. 1095-1101, 2012.
- [41] R. N. Wenzel, "RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER," *Ind. Eng. Chemistry*, vol. 28, no. 8, pp. 988-994, 1936.
- [42] M. S. Ambrosia, J. Jang, and M. Y. Ha, "Static and dynamic hydrophobicity on a nano-sized groove/ridge surface," *Comput. Fluids*, vol. 114, pp. 75-83, 2015.
- [43] "Market Growth and Future Technologists," *Focus Powder Coatings*, vol. 2019, no. 3, p. 1, 2019.
- [44] "Simply mixing in a wonder-additive is very unlikely to create a functional coating," *Focus Powder Coatings*, vol. 2018, no. 9, p. 6, 2018.
- [45] G. Gheno, R. Ganzerla, M. Bortoluzzi, and R. Paganica, "Accelerated weathering degradation behaviour of polyester thermosetting powder coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 101, pp. 90-99, 2016.
- [46] Megadur, "ARQUITECTURA VERNIZ ANTI-STICKER E ANTI-GRAFFITI MEGATANE S7PX." 2016.
- [47] AkzoNobel Powder Coatings, "Interpon EasyClean," *Radiation Curing*. pp. 1-2, 2006.
- [48] J. Noronha, *Manual de higienização indústria alimentar*. 2016.
- [49] K.-R. Hurme, J. Määttä, M. Piispanen, R. Kuisma, H. R. Kymäläinen, A. Uusi-Rauva, S. Areva, A.-M. Sjöberg, L. Hupa, "Effect of coating on cleanability of glazed surfaces," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 16. pp. 4555-4560, 2007.
- [50] O. P. Frota, A. M. Ferreira, O. G. Guerra, M. A. Rigotti, D. de Andrade, N. M. A. Borges, M. T. G. de Almeida, "Eficiência da limpeza e desinfecção de superfícies: correlação entre métodos de avaliação," *Rev. Bras. Enferm.*, vol. 70, no. 6, pp. 1242-1249, 2017.
- [51] AIB, "A Q&A on ATP bioluminescence assay," *AIB update*, no. October. p. 5, 2013.
- [52] BYK-chemie, "Test Easy to Clean." .
- [53] X. Xue, Z. Yang, Y. Li, P. Sun, Y. Feng, Z. He, T. Qu, J.-G. Dai, T. Zhang, J. Qin, L. Xu, W. Zhang, "Superhydrophobic self-cleaning solar reflective orange-gray paint coating," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 174, no. September 2017, pp. 292-299, 2017.
- [54] D. Y. Kwok and A. W. Neumann, "Contact angle interpretation in terms of solid surface tension," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 161, no. 1. pp. 31-48, 2000.

- [55] B. He, J. Lee, and N. A. Patankar, "Contact angle hysteresis on rough hydrophobic surfaces," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 248, no. 1-3. pp. 101-104, 2004.
- [56] D. M. Soolaman and H. Z. Yu, "Water microdroplets on molecularly tailored surfaces: Correlation between wetting hysteresis and evaporation mode switching," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 38, pp. 17967-17973, 2005.
- [57] K. Grundke, D. Y. Kwok, H.-J. Jacobasch, A. W. Neumann, and T. Gietzelt, "Contact Angle Measurements and Contact Angle Interpretation. 1. Contact Angle Measurements by Axisymmetric Drop Shape Analysis and a Goniometer Sessile Drop Technique," *Langmuir*, vol. 13, no. 10, pp. 2880-2894, 2002.
- [58] "PROCESSOS: INJEÇÃO X EXTRUSÃO DE POLÍMEROS," 2016. [Online]. Available: <https://betaeq.com.br/index.php/2016/04/20/processos-injecao-x-extrusao-de-polimeros/>. [Accessed: 13-Jun-2019].
- [59] D. Janssen, R. De Palma, S. Verlaak, P. Heremans, and W. Dehaen, "Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1433-1438, 2006.
- [60] M. Hitzler, H. Krimmer, G. De, M. Brand, D. K. Owens, and R. C. Wendt, "Use of guanidine derivatives as curing accelerators for epoxy resins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 1, no. 19, pp. 1741-1747, 2012.
- [61] C. P. Poole Jr and F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*. Wiley-Interscience, 2003.

Apêndice A - Estudos preliminares, provetes anteriores ao início da dissertação

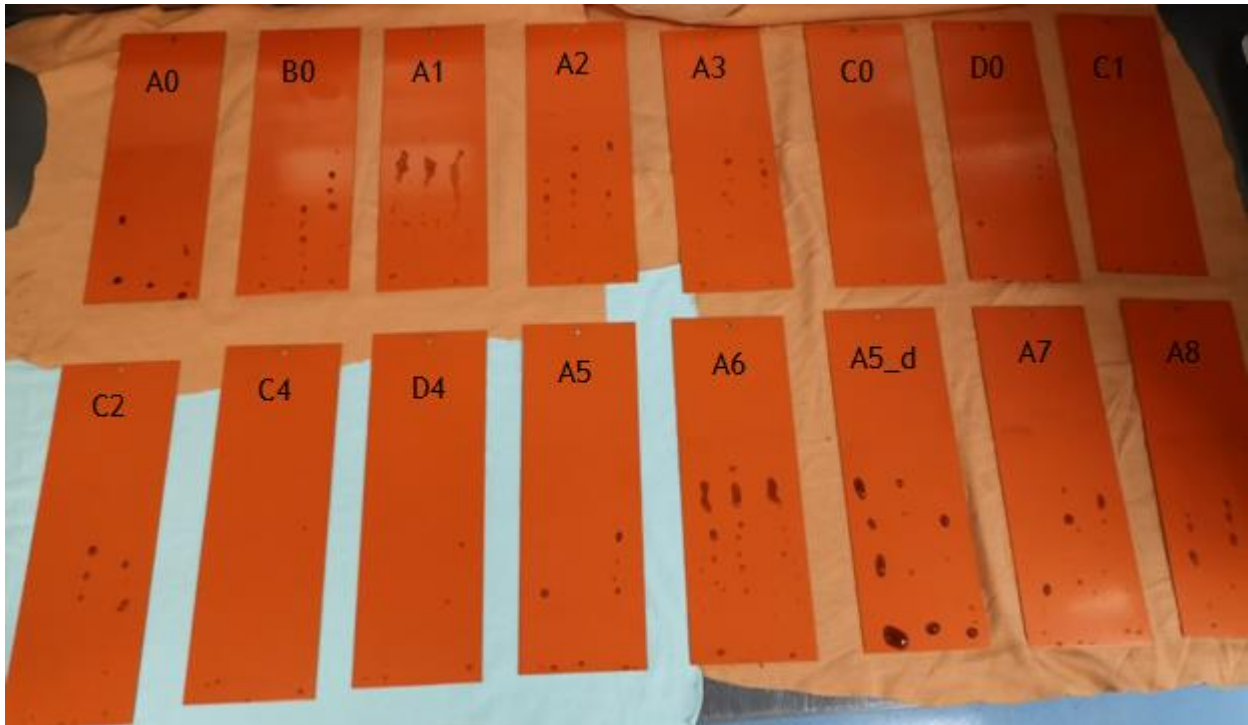


Figura A. 1 - Provetes pré-aplicados de tinta em pó, ensaios preliminares.

Apêndice B - Medição do ângulo de contacto de etileno glicol no provete A0

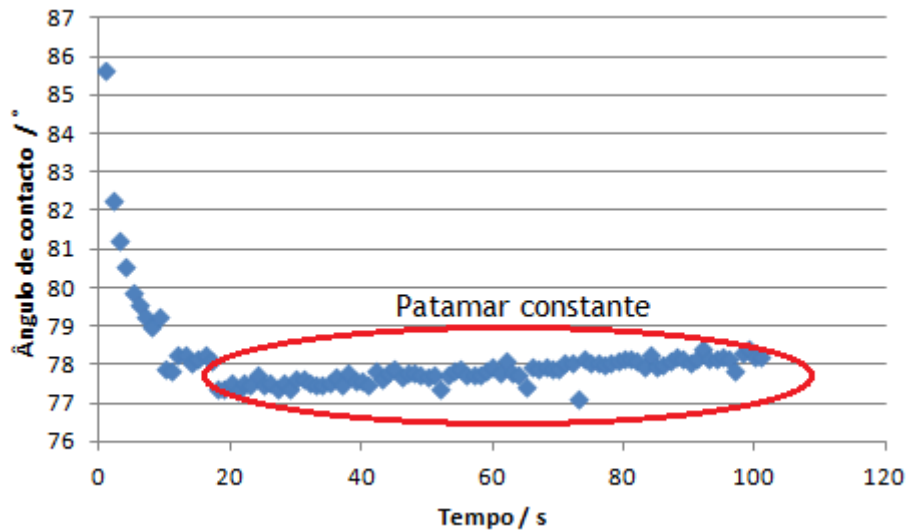


Figura B. 1 - Ângulo de contacto do etileno glicol em A0 ao longo do tempo.

Considera-se que o ângulo de contacto em repouso corresponde à média do patamar de valores verificado. A queda do ângulo de contacto é causada pela acomodação da gota ao estado de equilíbrio, com gradual ocupação de poros e fissuras, que leva a uma transição de comportamento do tipo *Cassie/Wenzel*.

Para cada par provete/líquido são feitas 3 medições, sendo o ângulo de contacto final a média das 3 medições.

Apêndice C - Ângulos de contacto

Tabela C. 1 - Ângulos de contacto de equilíbrio para tinta em pó, em graus.

Provete	$\theta_{\text{água}}$	$\theta_{\text{etileno glicol}}$	$\theta_{\text{hexadecano}}$
A0	94	78	13
A0'	95	79	17
A0_sc	93	82	22
Af	76	71	26
Af'	67	72	25
A1	107	81	6
A2	101	79	27
A3	97	85	24
A7	111	91	19
A8	122	101	16
A9	118	102	22
A10	108	88	19
A10'	107	84	19
A11	112	98	63
A12	111	90	22
A7_12	111	94	38
A9_12	113	99	26
A11_12	110	96	52
B0	97	76	15
B0_e	92	77	11
C0	94	79	19
C2	98	79	22
C4	94	80	20
C12	98	82	25
D0	94	80	19
D4	93	78	21

Tabela C. 2 - Ângulos de contacto de equilíbrio para verniz em pó, em graus.

Provete	$\theta_{\text{água}}$	$\theta_{\text{etileno glicol}}$	$\theta_{\text{hexadecano}}$
AV0	93	81	34
AVcc	94	90	27
AVf	56	54	28
AV2	98	85	33
AV4	86	73	16
AV4'	84	74	19
AV7	110	93	24
AV9	109	90	52
AV11	98	77	27
AV4_11	112	95	62
CV0	91	85	34

Apêndice D - Comparação de ângulos de contacto

Os resultados obtidos para ângulos de contacto têm particular significado em termos relativos, assim nas Figura E. 1 e E. 2 apresenta-se os ângulos de contacto com a água, normalizados pelo valor de A0 e em ordem decrescente. Na Tabela E. 1 e na Tabela E. 2 apresenta-se a comparação de todas as formulações analisadas com as formulações de referência, A0 e AV0. Procedendo-se à comparação pela razão entre o ângulo de contacto da composição em estudo pelo ângulo de contacto da referência indicada, para cada líquido específico. Para facilitar a leitura, os ângulos pelo menos 5% superiores à referência estão destacados a verde, enquanto os ângulos pelo menos 5% inferiores estão destacados a vermelho.

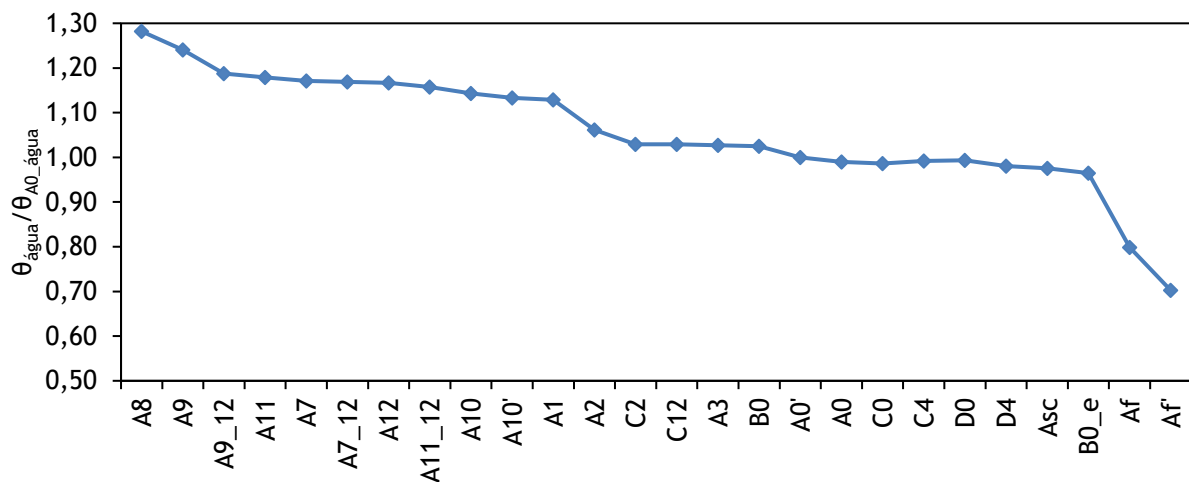


Figura D. 1 - Ângulos de contacto com água, normalizados pelo valor do ângulo de contacto da referência A0, provetes de tinta.

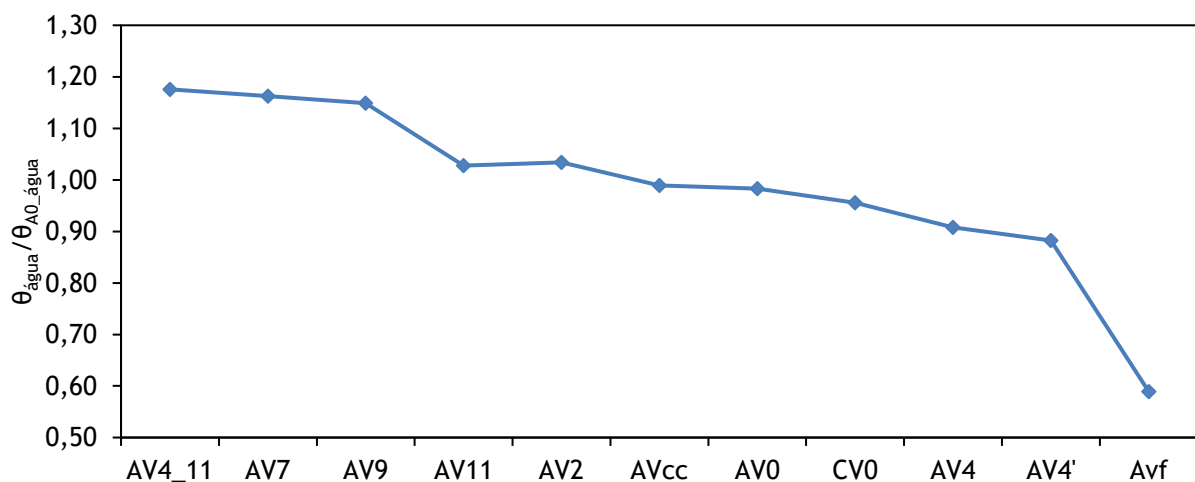


Figura D. 2 - Ângulos de contacto com água, normalizados pelo valor do ângulo de contacto da referência A0, provetes de verniz.

Tabela D. 1 - Comparação dos ângulos de contacto das tintas com as referências.

Provete	Comparação com A0			Comparação com AV0		
	θ água	θ et.gli	θ hexade	θ água	θ et.gli	θ hexade
A0	1,00	1,00	1,00	1,01	0,96	0,40
A0'	1,01	1,01	1,31	1,02	0,98	0,52
Asc	0,99	1,04	1,67	0,99	1,00	0,66
Af	0,81	0,90	1,97	0,81	0,87	0,78
Af'	0,71	0,92	1,90	0,71	0,88	0,76
A1	1,14	1,04	0,41	1,15	1,00	0,16
A2	1,07	1,01	2,01	1,08	0,97	0,80
A3	1,04	1,09	1,81	1,04	1,05	0,72
A7	1,18	1,17	1,46	1,19	1,12	0,58
A8	1,30	1,29	1,18	1,30	1,24	0,47
A9	1,25	1,31	1,62	1,26	1,26	0,65
A10	1,16	1,12	1,43	1,16	1,08	0,57
A10'	1,14	1,07	1,45	1,15	1,03	0,58
A11	1,19	1,25	4,73	1,20	1,21	1,88
A12	1,18	1,15	1,68	1,19	1,10	0,67
A7_12	1,18	1,21	2,87	1,19	1,16	1,14
A9_12	1,20	1,26	1,96	1,21	1,21	0,78
A11_12	1,17	1,22	3,90	1,18	1,17	1,55
B0	1,04	0,97	1,14	1,04	0,93	0,45
B0_e	0,97	0,99	0,86	0,98	0,95	0,34
C0	1,00	1,01	1,42	1,00	0,97	0,56
C2	1,04	1,01	1,62	1,05	0,98	0,64
C4	1,00	1,02	1,50	1,01	0,98	0,59
C12	1,04	1,05	1,84	1,05	1,01	0,73
D0	1,00	1,03	1,40	1,01	0,99	0,55
D4	0,99	0,99	1,58	1,00	0,96	0,63

Tabela D. 2 - Comparação dos ângulos de contacto dos vernizes com as referências.

Provete	Comparação com A0			Comparação com AV0		
	θ água	θ et.gli	θ hexade	θ água	θ et.gli	θ hexade
AV0	0,99	1,04	2,52	1,00	1,00	1,00
AVcc	1,00	1,15	2,05	1,01	1,11	0,81
AVf	0,60	0,69	2,14	0,60	0,66	0,85
AV2	1,04	1,09	2,47	1,05	1,04	0,98
AV4	0,92	0,93	1,23	0,92	0,90	0,49
AV4'	0,89	0,94	1,43	0,90	0,91	0,57
AV7	1,17	1,19	1,77	1,18	1,15	0,70
AV9	1,16	1,15	3,94	1,17	1,11	1,56
AV11	1,04	0,98	2,05	1,05	0,95	0,81
AV4_11	1,19	1,22	4,65	1,20	1,17	1,85
CV0	0,97	1,09	2,52	0,97	1,04	1,00

Apêndice E - Tensões superficiais

Tabela E. 1 - Tensões de superfície, pelo método de Owens/Wendt e Fowkes (tinta).

Provete	Owens/Wendt				Fowkes - água			Fowkes - etileno glicol		
	Polar	Dispersivo	Total	R ²	Polar	Dispersivo	Total	Polar	Dispersivo	Total
A0	1,71	24,48	26,19	0,8200	1,87	26,73	28,61	0,89	26,73	27,62
A0'	1,57	24,00	25,58	0,8103	1,73	26,22	27,95	0,95	26,22	27,16
Asc	2,21	22,40	24,61	0,7509	2,34	25,51	27,84	0,07	25,51	25,58
Af	8,88	20,63	29,52	0,8652	9,60	24,71	34,32	0,81	24,71	25,53
Af'	13,53	18,85	32,38	0,8114	14,88	24,88	39,76	2,77	24,88	27,65
A1	0,03	27,24	27,27	0,9754	0,03	27,34	27,37	4,72	27,34	32,07
A2	0,79	23,93	24,72	0,9582	0,82	24,59	39,76	1,73	24,59	26,32
A3	1,17	22,42	23,59	0,6685	1,34	25,12	26,46	1,18	25,12	26,30
A7	0,01	24,53	24,54	0,0687	0,00	25,92	25,93	5,57	25,92	31,49
A8	0,96	24,96	25,92	0,8531	0,88	26,46	27,37	10,69	26,46	37,14
A9	0,42	23,18	23,60	0,4877	0,33	25,57	25,90	8,21	25,57	33,78
A10	0,01	24,87	24,89	0,1319	0,02	25,98	26,00	4,60	25,98	30,59
A10'	0,05	25,55	25,60	0,8206	0,06	25,93	25,99	4,22	25,93	30,16
A11	0,45	13,56	14,01	0,7886	0,49	14,52	15,00	0,04	14,52	14,56
A12	0,00	24,40	24,40	0,0105	0,00	25,43	25,43	5,16	25,43	30,59
A7_12	0,03	20,40	20,43	0,1302	0,04	21,96	22,00	0,17	21,96	22,12
A9_12	0,04	22,27	22,31	0,0681	0,02	24,76	24,78	1,39	24,76	26,15
A11_12	0,31	16,62	16,93	0,6219	0,34	17,93	18,27	0,01	17,93	17,93
B0	1,12	25,49	26,61	0,9363	1,18	26,51	27,70	1,48	26,51	28,00
B0_e	2,24	24,33	26,57	0,8185	2,46	26,93	29,39	0,56	26,93	27,49
C0	1,91	23,67	25,58	0,8215	2,10	26,01	28,10	0,69	26,01	26,70
C2	1,14	24,05	25,18	0,8643	1,23	25,58	26,81	1,33	25,58	26,91
C4	1,80	23,48	25,28	0,8073	1,98	25,85	27,83	0,74	25,85	26,59
C12	1,19	23,02	24,21	0,7876	1,26	24,96	26,21	0,11	24,96	25,06
D0	1,72	23,53	25,25	0,7809	1,91	26,05	27,97	0,80	26,05	26,86
D4	2,11	23,51	25,62	0,8546	2,29	25,68	27,97	0,56	25,68	26,23

Tabela E. 2 - Tensões de superfície, pelo método de Owens/Wendt e Fowkes (verniz).

Provete	Owens/Wendt				Fowkes - água			Fowkes - etileno glicol		
	Polar	Dispersivo	Total	R ²	Polar	Dispersivo	Total	Polar	Dispersivo	Total
AV0	2,70	20,69	23,39	0,8766	2,77	23,08	25,08	0,23	23,08	23,31
AVcc	2,19	19,85	22,04	0,5433	2,25	24,56	26,81	0,12	24,56	24,68
AVf	22,09	20,12	42,22	0,9522	22,43	24,25	46,68	6,68	24,25	30,92
AV2	1,46	20,95	22,41	0,8118	1,55	22,98	24,52	0,81	22,98	23,78
AV4	4,26	23,79	28,04	0,9172	4,34	26,37	30,71	0,04	26,37	26,41
AV4'	5,28	22,72	27,99	0,8922	5,40	25,99	31,39	0,00	25,99	25,99
AV7	0,00	23,12	23,12	0,9541	0,01	25,15	25,15	0,47	25,15	25,62
AV9	0,46	17,36	17,82	0,0001	0,45	17,93	18,37	0,21	17,93	18,13
AV11	1,41	23,76	25,17	0,9406	1,32	24,56	25,87	0,66	24,56	25,22
AV4_11	0,49	14,33	14,82	0,9154	0,45	14,83	15,28	0,19	14,83	15,01
CV0	3,47	19,33	22,80	0,7839	3,59	23,07	26,66	0,06	23,07	23,13

Tabela E. 3 - Tensões de superfície interfacial entre as superfícies de verniz e os líquidos.

Provete	$\gamma_{s-\text{água}}$	$\gamma_{s-\text{etileno glicol}}$	$\gamma_{s-\text{hexadecano}}$
AV0	30,25	9,18	3,18
AVcc	32,08	10,29	2,81
AVf	5,99	0,43	22,66
AV2	35,23	11,93	1,90
AV4	25,83	6,58	4,39
AV4'	23,48	5,51	5,50
AV7	50,59	21,13	0,19
AV9	42,03	16,44	1,62
AV11	35,48	11,81	1,55
AV4_11	42,27	17,16	2,61
CV0	27,94	8,13	4,18

Tabela E. 4 - Tensões de superfície interfacial entre as superfícies de tinta e os líquidos.

Provete	$\gamma_{s-\text{água}}$	$\gamma_{s-\text{etileno glicol}}$	$\gamma_{s-\text{hexadecano}}$
A0	34,12	10,98	1,80
A0'	34,71	11,35	1,69
Asc	31,97	9,95	2,47
Af	17,33	3,03	9,37
Af'	12,10	1,51	14,34
A1	48,81	19,71	0,03
A2	39,15	13,95	0,91
A3	36,74	12,66	1,42
A7	49,62	20,39	0,09
A8	38,07	13,23	1,02
A9	42,20	15,85	0,60
A10	49,44	20,25	0,08
A10'	47,99	19,28	0,09
A11	42,81	17,66	2,88
A12	50,66	21,07	0,09
A7_12	48,59	20,12	0,55
A9_12	48,35	19,78	0,31
A11_12	43,71	17,60	1,67
B0	37,14	12,65	1,16
B0_e	31,94	9,77	2,33
C0	33,23	10,54	2,05
C2	36,96	12,65	1,25
C4	33,66	10,80	1,96
C12	36,64	12,54	1,38
D0	34,00	10,99	1,88
D4	32,38	10,08	2,27

Apêndice F - Áreas de espalhamento de água e estudo gravimétrico

Tabela F. 1 - Áreas de espalhamento e estudo gravimétrico em provetes de verniz em pó.

Proвете	Área de água / mm ²	Remoção do resíduo	Alteração de massa / g
AV0	314 ± 15	Remoção total	0,0003
AVcc	264 ± 38	Remoção total	-
AVf	519 ± 87	Remoção total	0,0007
AV2	227 ± 46	Remoção total	0,0007
AV4	58 ± 10	Remoção total	0,0005
AV4'	73 ± 25	Remoção total	0,0003
AV7	191 ± 25	Remoção total	-
AV9	134 ± 15	Resíduo persistente	-
AV11	105 ± 8	Remoção total	-
AV4_11	116 ± 15	Remoção total	-
CV0	153 ± 38	Remoção total	0,0011

A análise gravimétrica mostrou-se inaplicável, apresentando-se resultados sem qualquer tipo de significado físico. A incerteza da balança, acoplada com as ligeiras alterações de condições de medição (medições feitas em dias diferentes) faz com que a sensibilidade não seja suficiente para medir valores tão pequenos de variação de massa. Maiores quantidades de resíduo teriam de ser usadas para aplicar esta metodologia com sucesso.

Tabela F. 2 - Áreas de espalhamento e estudo gravimétrico em provetes de tinta em pó.

Proвете	Área de água / mm ²	Remoção do resíduo	Alteração de massa / g
A0	69 ± 34	Remoção total	-0,0002
A0'	60 ± 9	Remoção total	0,0002
Asc	153 ± 39	Remoção total	-
Af	405 ± 109	Remoção total	0,0006
Af'	555 ± 172	Remoção total	0,0002
A1	55 ± 15	Remoção total	0,0000
A2	198 ± 64	Remoção total	0,0000
A3	119 ± 29	Remoção total	0,0007
A7	49 ± 14	Resíduo persistente	-0,0001
A8	71 ± 6	Resíduo persistente	0,0000
A9	37 ± 19	Resíduo persistente	-0,0004
A10	87 ± 22	Remoção total	0,0006
A10'	79 ± 17	Remoção total	0,0011
A11	72 ± 5	Remoção total	-
A12	63 ± 21	Remoção total	-0,0003
AV7_12	114 ± 25	Remoção total	-
AV9_12	66 ± 9	Resíduo persistente	-
AV11_12	45 ± 7	Remoção total	-
B0	63 ± 19	Remoção total	0,0007
B0_e	33 ± 13	Remoção total	0,0010
C0	15 ± 6	Remoção total	-0,0004
C2	18 ± 9	Remoção total	-0,0010
C4	18 ± 4	Remoção total	-0,0004
C12	90 ± 11	Remoção total	-
D0	4 ± 2	Remoção total	-0,0008
D4	13 ± 3	Remoção total	0,0004

Apêndice G - Re-espalhamento de óleo

Após o espalhamento de óleo pigmentado, os provetes mais oleofóbicos apresentam um gradual encolhimento do “lençol” inicialmente presente na superfície, formando-se manchas individualizadas de pequenas dimensões. Na Figura G. 1 apresenta-se um exemplo de uma dessas manchas de contaminação.

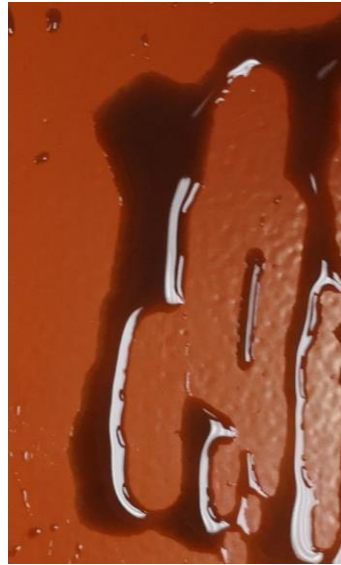


Figura G. 1 - Contaminação de óleo - Pré-Lavagem.

Considere-se estas manchas como sendo semi-cilindros, com volume, V , dado pela equação (G.1) e área de contacto com a superfície (espalhamento), A , dado pela equação (G.2), sendo r_c o raio e L o comprimento do semi-cilindro:

$$V = \frac{\pi r_c^2 L}{2} \quad (\text{G.1})$$

$$A = 2Lr_c \quad (\text{G.2})$$

Assim a razão entre a área de contacto e o volume será dada pela equação (G.3):

$$\frac{A}{V} = \frac{4}{\pi r_c} = \frac{1,28}{r_c} \quad (\text{G.3})$$

Após a Lavagem 1, ocorre a remoção de grande parte do óleo depositado na superfície, levando à formação de gotículas de óleo, como se pode ver na Figura G. 2.

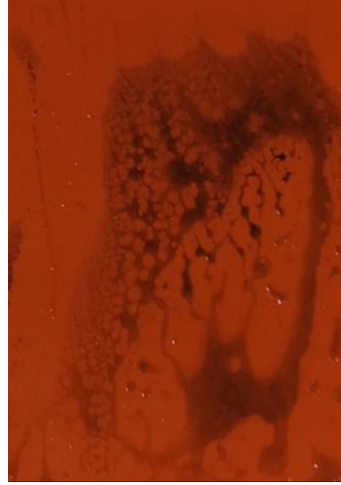


Figura G. 2 - Contaminação de óleo - Lavagem 1.

Neste caso considera-se a contaminação como sendo constituída por semi-esferas. Assim o volume, V , será dado pela equação (G.4) e a área, A , pela equação (G.5), sendo r_e o raio de uma semi-esfera:

$$V = \frac{2}{3}\pi r_e^3 \quad (\text{G.4})$$

$$A = \pi r_e^2 \quad (\text{G.5})$$

Assim a razão entre a área de contacto e o volume será dada pela equação (G.6):

$$\frac{A}{V} = \frac{3}{2r_e} = \frac{1,5}{r_e} \gg \frac{1,28}{r_c} \quad (\text{G.6})$$

Como os raios das semi-esferas são muito menores que os dos semi-cilindros a razão entre área e volume será muito maior para as semi-esferas, em relação aos semi-cilindros.

Assim, apesar da considerável perda de volume de óleo, durante a Lavagem 1, alguns dos provetes mais oleofóbicos sofrem um aumento de área de espalhamento, dado o elevado aumento da razão A/V .

Apêndice H - Áreas de espalhamento de óleo e medições de alteração de cor

Tabela H. 1 - Áreas de espalhamento de óleo e mudanças de cor, em verniz.

Provete	Área Inicial / mm ²	Área Lavagem 1 / mm ²	dE Lavagem 2	dE Lavagem 3
A0	8757	7917	15,99	2,42
Asc	2124	6870	8,57	1,91
Af	8757	5025	4,04	1,73
A1	3192	3094	6,43	3,96
A2	8757	6212	1,73	0,90
A3	5356	4320	2,57	0,99
A7	3386	3191	6,54	4,22
A8	4168	3113	6,54	5,61
A9	2410	1617	6,01	4,08
A10	4277	3959	3,92	1,57
A11	5738	5688	7,60	1,90
A12	1921	1404	4,46	2,37
A7_12	965	2143	8,24	4,96
A9_12	1896	2966	10,74	4,57
A11_12	2415	2032	7,85	1,68
B0	8757	7026	2,95	2,67
B0_e	8757	6349	4,45	2,24
C0	8757	8757	7,87	3,05
C2	6699	6189	4,76	2,96
C4	7400	6884	5,44	3,05
C12	2666	3212	4,99	3,06
D0	8757	8405	6,37	3,68
D4	5770	5632	5,47	3,85

Tabela H. 2 - Áreas de espalhamento de óleo em verniz.

Provete	Área Inicial / mm ²	Área Lavagem 1 / mm ²
AV0	2930 ± 656	2109 ± 609
AVcc	2058 ± 387	2479 ± 392
AV2	2894 ± 647	1421 ± 409
AV4	8757 ± 2233	1614 ± 552
AV7	1013 ± 42	1982 ± 86
AV9	429 ± 46	2279 ± 223
AV11	4277 ± 1477	2615 ± 671
AV4_11	4863 ± 2359	3831 ± 1251
CV0	5345 ± 1898	2011 ± 1107

Tabela H. 3 - Mudanças de cor após lavagens 2 e 3, em verniz.

Provete	dE Lavagem 2	dE Lavagem 3
AV0	2,16 ± 0,79	0,68 ± 0,11
AVcc	1,69 ± 0,76	0,75 ± 0,05
AV2	1,58 ± 0,58	0,81 ± 0,11
AV4	1,59 ± 0,79	0,76 ± 0,41
AV7	2,65 ± 0,06	1,76 ± 0,01
AV9	2,19 ± 0,83	0,99 ± 0,23
AV11	1,49 ± 0,44	0,29 ± 0,04
AV4_11	2,88 ± 0,71	0,96 ± 0,01
CV0	1,87 ± 0,76	0,77 ± 0,26

Apêndice I - Medições da alteração de cor - Ensaios de imersão

Tabela I. 1 - Medições de alteração de cor (dE), nos ensaios de imersão - provetes de tinta.

Provetes	Alteração de cor (dE)
A0	4,99 ± 0,46
Asc	2,57 ± 0,48
A1	2,38 ± 0,04
A2	1,31 ± 0,02
A3	3,46 ± 0,00
A7	2,64 ± 0,00
A8	1,36 ± 0,23
A9	0,75 ± 0,00
A10	0,99 ± 0,00
A11	8,30 ± 0,63
A12	1,15 ± 0,36
A7_12	1,43 ± 0,01
A9_12	1,77 ± 0,28
A11_12	2,13 ± 0,20
B0	3,49 ± 0,82
C0	2,99 ± 0,21
C2	2,91 ± 0,22
C4	3,04 ± 0,25
C12	0,53 ± 0,02
D0	3,70 ± 0,22
D4	3,42 ± 0,61

Tabela I. 2 - Medições de alteração de cor (dE), nos ensaios de imersão - provetes de verniz.

Provetes	Alteração de cor (dE)
AV0	1,66 ± 0,24
AVcc	1,03 ± 0,10
AV2	0,72 ± 0,05
AV4	1,65 ± 0,00
AV7	0,88 ± 0,23
AV9	0,80 ± 0,03
AV11	1,45 ± 0,17
AV4_11	5,09 ± 0,00
CV0	0,83 ± 0,23

Apêndice J - Formulações para comercialização

Tabela J. 1 - Avaliação global das formulações de tinta em pó.

Formulações	Espalhamento de água / mm ²	Espalhamento de óleo dE - Lavagem 3	Imersão em óleo dE	Tensão de superfície / mN.cm ⁻¹	Ângulo de contacto água / °	Limitações
A0	69,06	2,42	4,99	26,19	94	Referência
Asc	153,48	1,91	2,57	24,61	93	Elevado espalhamento de água
Af	404,93	1,73	-	29,52	76	$\Theta >> 10^\circ$
A1	54,99	3,96	2,38	27,27	107	Elevada alteração de cor na Lavagem 3
A2	197,59	0,9	1,31	24,72	101	Elevado espalhamento de água
A3	119,4	0,99	3,46	23,59	97	Elevada alteração de cor após imersão
A7	48,94	4,22	2,64	24,54	111	Contaminações persistentes
A8	70,72	5,61	1,36	25,92	122	Contaminações persistentes
A9	37,05	4,08	0,75	23,6	118	Contaminações persistentes
A10	87,28	1,57	0,99	24,89	108	
A11	72,03	1,9	8,3	14,01	112	Elevada alteração de cor após imersão

Formulações	Espalhamento de água	Espalhamento de óleo dE - Lavagem 3	Imersão em óleo dE	Tensão de superfície	Ângulo de contacto com água	Limitações
A12	62,71	2,37	1,15	24,4	111	
A7_12	113,93	4,96	1,43	20,43	111	Contaminações persistentes
A9_12	66,18	4,57	1,77	22,31	113	Contaminações persistentes
A11_12	44,76	1,68	2,13	16,93	110	
B0	62,88	2,67	3,49	26,61	97	Idêntico à referência
C0	15,34	3,05	2,99	25,58	94	Imperfeições de superfície: Crateras e casca de laranja.
C2	17,87	2,96	2,91	25,18	98	
C4	17,72	3,05	3,04	25,28	94	
C12	89,65	3,06	0,53	24,21	98	
D0	3,81	3,68	3,7	25,25	94	
D4	12,85	3,85	3,42	25,62	93	

Tabela J. 2 - Avaliação global das formulações de verniz em pó.

Formulações	Espalhamento de água	Espalhamento de óleo dE - Lavagem 3	Imersão em óleo dE	Tensão de superfície	Ângulo de contacto com água	Limitações
AV0	314,04	0,68	1,66	23,39	93	Referência
AVcc	263,86	0,75	1,03	22,04	94	Idêntico à referência
AVf	518,94	-	-	42,22	56	$\Theta \gg 10^\circ$
AV2	227,3	0,81	0,72	22,41	98	
AV4	58,29	0,76	1,65	28,04	86	Resultados inconsistentes (elevados desvios)
AV7	190,89	1,76	0,88	23,12	110	Contaminações persistentes
AV9	133,81	0,99	0,8	17,82	109	Contaminações persistentes
AV11	104,7	0,29	1,45	25,17	98	
AV4_11	116,22	0,96	5,09	14,82	112	Elevada alteração de cor após imersão
CV0	153,25	0,77	0,83	22,8	91	Superfície defeituosa: escala microscópica