

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Avaliação de novas tecnologias para o desenvolvimento de um esmalte aquoso multifuncional

Dissertação de Mestrado

de

Cláudia Patrícia Costa Oliveira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A.



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Coordenador na CIN: Eng. Ana Teresa Almeida



julho de 2021

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao centro de I&D do Grupo CIN, na pessoa do Eng.º João Machado, pela oportunidade de realizar o estágio numa empresa tão prestigiada como a CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A.

À Eng.^a Fernanda Oliveira pela oportunidade de proporcionar aos alunos da FEUP - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto a realização deste estágio.

À Eng.^a Ana Teresa Almeida, orientadora na CIN, agradeço pelo excelente acompanhamento, pela partilha de conhecimento, pela confiança e disponibilidade demonstrada semana após semana.

Ao Professor Adélio Mendes pelas palavras sábias e pelo encorajamento de maneira a desenvolver espírito crítico.

No geral, a todas as pessoas que trabalham no Centro de I&D pela simpatia e pela maneira como me receberam.

Ao grupo do laboratório de decorativos, nomeadamente à Ana Filipa, à Sandra, à Florisa, à Cristiana, à Juliana, ao Manuel, à Dr.^a Iracema e ao Carlos por toda a ajuda, partilha de conhecimentos, apoio, disponibilidade e por tão bem me acolherem na equipa e no laboratório.

Por fim, aos meus pais, à minha irmã e aos meus amigos que sempre me apoiaram e permitiram que tudo fosse possível.

O Prof. Adélio Mendes, orientador desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

A presente dissertação teve como objetivo o desenvolvimento de um esmalte aquoso multifuncional, que funcionasse tanto como primário e acabamento (produto tudo em um), mas também que possuísse uma aderência excelente a diferentes substratos, propriedades anticorrosivas e propriedades bloqueadoras de manchas.

O estudo foi realizado no centro de I&D da empresa CIN, SA e tem um caráter inovador. Compreendeu o desenvolvimento e caracterização de esmaltes formulados com novas tecnologias de resina, uma vez que estas são o constituinte que mais contribui para as propriedades finais do produto. As resinas consideradas no estudo foram codificadas de A a P, e são, na sua maioria, resinas acrílicas, dado estas terem maior durabilidade e resistência química. As formulações desenvolvidas foram comparadas com um produto concorrente de excelência disponível no mercado. Esta comparação foi feita com base numa caracterização exaustiva do produto existente no mercado e dos esmaltes desenvolvidos.

Na caracterização preliminar realizada aos produtos formulados, é de destacar o facto de todos eles apresentarem uma opacidade significativamente superior à do produto concorrente. Nesta fase foram eliminadas quatro formulações com base no seu comportamento no ensaio de estabilidade acelerada. Relativamente às restantes características, os valores obtidos foram semelhantes ao do produto concorrente. A caracterização exaustiva iniciou-se com os ensaios de aderência sobre diferentes substratos, com o ensaio de isolamento às manchas e com o ensaio de resistência à pegajosidade de uma película de tinta (*blocking*), uma vez tratarem-se de ensaios eliminatórios. Nesta fase foram eliminadas quatro formulações. As formulações que avançaram na caracterização exaustiva foram, posteriormente, comparadas de modo a concluir quais seriam o(s) produto(s) com melhor desempenho e, conseqüentemente, com potencial para melhor competir no mercado. Uma avaliação global de todos os resultados obtidos indica que as formulações #D, #H/I e #J mostraram os melhores desempenhos, respetivamente, 14 %, 17 % e 13 % melhor que o produto concorrente, na escala definida. A formulação #O apresentou um desempenho inferior ao produto concorrente. Quanto às restantes formulações, estas apresentaram um desempenho semelhante ao do produto concorrente. A formulação #D, considerando o desempenho e custo de matérias-primas, representa a melhor opção para se atingir o objetivo pretendido e obter um esmalte com um desempenho superior ao produto existente no mercado. Contudo, é importante salientar que faltam ainda os resultados do envelhecimento acelerado que, devido à limitação de tempo, não puderam ser realizados.

Palavras Chave:

esmalte, resina, aderência, propriedades bloqueadoras de manchas, propriedades anticorrosivas

Abstract

This dissertation aimed to develop a multifunctional aqueous enamel that functions both as a primer and a topcoat (all-in-one product), but also has excellent adhesion to different substrates, anticorrosive properties, and stain blocking properties.

The study which was carried out at the R&D center of the company CIN, SA and has an innovative character. It consisted of the development and characterization of enamels formulated with new binder technologies, since these are the component that most contributes to the final properties of the product. The binders considered in the study were coded from A to P, and are mostly acrylic binders, as these have greater durability and chemical resistance. The formulations developed were compared with an excellent competing product available on the market. This comparison was made based on a extensive characterization of the existing product on the market and the developed enamels.

In the preliminary characterization performed on the formulated products, it is noteworthy that all of them showed significantly higher opacity than the competing product. At this stage four formulations were eliminated based on their behaviour in the accelerated stability test. For the remaining characteristics, the values obtained were similar to the competing product. The extensive characterization started with adhesion tests on different substrates, stain blocking test and blocking resistance, since these were eliminatory tests. At this stage four formulations were eliminated. The formulations that proceed in the extensive characterization were then compared in order to conclude which would be the best performing product(s) and therefore with the potential to better compete in the marketplace. An overall assessment of all the results obtained indicates that formulations #D, #H/I and #J showed the best performances respectively 14 %, 17 % and 13 % better than the competing product, on the defined scale. Formulation #O presented a lower performance when compared with the competing product. As for the other formulations, they showed similar performance when compared to the competing product. The formulation #D, considering the performance and raw material cost, represents the best option to achieve the goal and obtain a enamel with a performance superior to the existing product in the market. However, it is important to note that the results of accelerated aging are still required, which, due to time limitations, could not be performed.

Keywords: enamel, binder, adhesion, stain blocking properties, anti-corrosion properties

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.

Porto, 31 de julho de 2021

Cláudia Oliveira

(Cláudia Oliveira)

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa.....	2
1.3	Contributos do(a) autor(a) para o Trabalho	2
1.4	Organização da Dissertação.....	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Tintas - Composição geral.....	4
2.2	Primário	8
2.3	Caracterização.....	9
2.3.1	Aderência.....	10
2.3.2	Bloqueamento de manchas	14
2.3.3	Proteção anticorrosiva	15
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Materiais	17
3.2	Métodos	19
3.2.1	Processo de fabrico	19
3.2.2	Caracterização.....	20
4	Resultados e Discussão.....	27
5	Conclusões.....	47
6	Avaliação do trabalho realizado	48
6.1	Objetivos Realizados	48
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	48
6.3	Apreciação Final	48
7	Referências.....	49
	Apêndice A - Resultados de estabilidade acelerada	51
	Apêndice B - Ensaio de isolamento de manchas: classificação individual	52
	Apêndice C - Tabela resumo com os resultados obtidos.....	53

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1 - Produção de resinas acrílicas por reação de polimerização (adaptado [1]).</i>	5
<i>Figura 2.2 - Produção de resinas alquídicas por reação de esterificação (adaptado [1]).</i>	6
<i>Figura 2.3 - Variação da percentagem de PVC num revestimento: a) baixo PVC e b) alto PVC (adaptado [12]).</i>	8
<i>Figura 2.4 - Tipos de forças presentes no conjunto substrato-revestimento (adaptado [16]).</i>	10
<i>Figura 2.5 - Variação do ângulo de contacto do revestimento ao longo do tempo (adaptado [18]).</i>	11
<i>Figura 2.6 - Diferentes comportamentos de molhagem na interface substrato-revestimento: a) boa molhagem e b) fraca molhagem (adaptado [16]).</i>	11
<i>Figura 2.7 - Forças no centro e na superfície do material (adaptado [18]).</i>	12
<i>Figura 2.8 - Aderência mecânica (adaptado [16]).</i>	12
<i>Figura 2.9 - Aderência por difusão (adaptado [20]).</i>	13
<i>Figura 2.10 - Primário catiónico a interagir com as manchas aniónicas (adaptado [14]).</i>	14
<i>Figura 2.11 - Comparação entre os diferentes tipos de forma de carga no desempenho ao bloqueamento de manchas: a) forma nodular e b) forma lamelar (adaptado [21]).</i>	15
<i>Figura 2.12 - Formação de corrosão no ferro (adaptado [24]).</i>	16
<i>Figura 2.13 - Comparação entre os diferentes tipos de forma de carga no desempenho anticorrosivo: a) forma lamelar e b) forma nodular (adaptado [20]).</i>	16
<i>Figura 3.1 - Etapas do processo de fabrico do produto em desenvolvimento.</i>	19
<i>Figura 3.2 - Escala da dureza lápis.</i>	25
<i>Figura 4.1 - Resultados de dureza pendular Persoz das formulações em estudo.</i>	32
<i>Figura 4.2 - Resultados de dureza lápis das formulações em estudo.</i>	33
<i>Figura 4.3 - Resultados obtidos de resistência à riscagem para as formulações em estudo.</i>	34
<i>Figura 4.4 - Resultados obtidos de resistência ao choque para as formulações em estudo.</i>	34
<i>Figura 4.5 - Resultados obtidos de diferença de cor, ΔE, após lavagem com água da película de tinta para as formulações em estudo.</i>	35
<i>Figura 4.6 - Resultados obtidos de rendimento a 98 % para as formulações em estudo.</i>	38
<i>Figura 4.7 - Resultados obtidos de diferença de cor, ΔE, entre uma carta sem e com solução de nicotina para as formulações em estudo.</i>	38
<i>Figura 4.8 - Resultados obtidos de diferença de cor, ΔE, entre o antes e o depois do provete ser submetido à câmara climática para as resinas em estudo.</i>	39

<i>Figura 4.9 - Resultados obtidos do nível de leveling para as formulações em estudo.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 4.10 - Resultados obtidos de escorridos para as formulações em estudo.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 4.11 - Resultados obtidos da curva de viscosidade para as formulações em estudo.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.12 - Resultados obtidos do ensaio da resistência ao manchamento prático das formulações em estudo.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4.13 - Resultados obtidos do ensaio da resistência ao polimento prático das formulações em estudo.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4.14 - Variação do custo de matérias-primas de cada formulação desenvolvida relativamente a um esmalte aquoso convencional.</i>	<i>46</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1 - Tipos de resinas comumente utilizadas no setor decorativo e suas aplicações.</i>	4
<i>Tabela 2.2 - Exemplos de resinas alquídicas modificadas e respectivas propriedades melhoradas.</i>	6
<i>Tabela 2.3 - Tipos de aditivos e respetiva função.</i>	7
<i>Tabela 2.4 - Exemplos de tipos de carga consoante a sua natureza química.</i>	7
<i>Tabela 3.1 - Resinas em estudo e suas características.</i>	18
<i>Tabela 3.2 - Escala de classificação para o ensaio de aderência segundo a ISO 2409 [25].</i>	22
<i>Tabela 4.1 - Resultados obtidos na caracterização preliminar das formulações que integram todas as resinas consideradas neste estudo.</i>	28
<i>Tabela 4.2 - Resultados obtidos para o ensaio de aderência, blocking e isolamento de manchas das formulações em estudo.</i>	30
<i>Tabela 4.3 - Resultados obtidos no ensaio de resistência à água líquida e à amónia para as formulações em estudo.</i>	36
<i>Tabela 4.4 - Resultados obtidos no ensaio de surfactant leaching e de snail trails para formulações em estudo.</i>	36
<i>Tabela 4.5 - Resultados obtidos no ensaio de resistência à fissuração a espessuras elevadas e à fissuração mudcracking para as formulações em estudo.</i>	37
<i>Tabela 4.6 - Resultados obtidos da aplicação prática da tinta a rolo e à trincha sobre faia.</i>	42
<i>Tabela 4.7 - Tabela resumo do desempenho dos produtos em desenvolvimento comparativamente ao desempenho do produto concorrente.</i>	45
<i>Tabela A.1 - Resultados obtidos após ensaio de estabilidade acelerada para as formulações em estudo.</i>	51
<i>Tabela B.1 - Classificação individual das diferentes manchas avaliadas no ensaio de isolamento às manchas.</i>	52
<i>Tabela C.1 - Tabela resumo com os resultados obtidos nos ensaios realizados para as formulações em estudo.</i>	53

Notação e Glossário

a	Eixo vermelho-verde
b	Eixo amarelo-azul
I_W	Índice de brancura
I_Y	Índice de amarelecimento
L	Eixo da luminosidade
V_{pigmento}	Volume de pigmento
V_{carga}	Volume de carga
$V_{\text{resina (sólidos)}}$	Volume de sólidos presente na resina
ΔE	Diferença de cor
μPVC	Concentração volumétrica de pigmento

Lista de Siglas

COV	Compostos orgânicos voláteis
DTM	Direto ao metal (<i>Direct to metal</i>)
MP	Matéria-prima
PVC	Concentração volumétrica de pigmento (<i>Pigment Volume Concentration</i>)
TMFP	Temperatura mínima de formação da película

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A indústria das tintas adota uma estratégia de investigação e desenvolvimento no sentido de promover necessidades ao consumidor ou até mesmo de antecipar certas necessidades. Assim, esta indústria desenvolve de forma regular novos produtos e métodos para responder a estas necessidades.

O objetivo desta dissertação, enquadra-se nesta estratégia, visando o desenvolvimento de um esmalte aquoso multifuncional que funcione tanto como primário e acabamento (produto tudo em um), mas que possua também uma excelente aderência a diferentes substratos e que tenha propriedades anticorrosivas e propriedades bloqueadoras de manchas.

As tintas, de uma forma geral, são constituídas por resinas, solventes, aditivos, pigmentos e cargas [1]. Destes componentes o mais importante é a resina uma vez que é responsável pela formação da película seca de tinta e, conseqüentemente, é responsável por muitas das propriedades finais do produto (por exemplo, a aderência) [1]. Assim, o estudo passará pela avaliação de diferentes tipos de resinas, nomeadamente de resinas acrílicas, dado estas terem maior durabilidade e resistência química [1].

Para o esmalte em desenvolvimento pretende-se que este funcione como primário e como acabamento e que possa ser aplicado sobre diferentes substratos tanto no interior como no exterior. Assim, torna-se necessário considerar outras propriedades tais como propriedades bloqueadoras de manchas e propriedades anticorrosivas, uma vez que o esmalte pode ser aplicado sobre madeira e sobre o metal. As manchas mais comuns a nível doméstico são de natureza aniónica ou fenólica [2]. Como se trata de um produto de base aquosa, o processo de bloqueamento de manchas torna-se mais difícil porque as manchas são solubilizadas na água, levando à migração das manchas desde o substrato até à superfície [2]. Para além destas manchas, na madeira é bastante comum a presença de taninos. Os taninos estão presentes em diversos tipos de madeiras em diferentes quantidades e são substâncias bastante solúveis em água [3]. Assim, à semelhança do que acontece com as manchas a nível doméstico, os taninos migram até à superfície do revestimento provocando uma descoloração acastanhada [3]. De maneira a conferir boas propriedades de bloqueamento de manchas, a utilização de aditivos bloqueadores de manchas pode ser considerada. Relativamente à corrosão, esta leva à degradação progressiva do substrato e resulta da interação entre o metal e o meio ambiente devido à presença de água e de oxigénio [4]. De modo a diminuir a ocorrência deste processo químico, existem pigmentos, nomeadamente os pigmentos

anticorrosivos, que reduzem e/ou inibem a taxa de corrosão devido às suas propriedades químicas. Existem também aditivos inibidores de corrosão que são utilizados para conferir estas propriedades [5].

1.2 Apresentação da Empresa

A CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A. foi criada em 1917 e é sediada na Maia [6]. A principal atividade da empresa é o fabrico e venda de tintas e vernizes [6]. A CIN atua em três grandes áreas: decorativos, proteção anticorrosiva e indústria. O maior centro de Investigação e Desenvolvimento está localizado na Maia e tem como principais áreas de atividade a investigação e desenvolvimento de revestimentos decorativos para a construção civil, de revestimentos industriais para metais, madeiras e plásticos e revestimentos para proteção anticorrosiva e manutenção de instalações industriais [6]. Este centro reúne ainda outros departamentos que apoiam as principais atividades como: colorimetria, laboratório analítico, laboratório de ensaios de envelhecimento acelerado e estação de ensaios de exposição natural. A CIN é desde 1995 líder ibérica e desde 1992 líder em Portugal no setor [6].

1.3 Contributos da autora para o Trabalho

O desenvolvimento de um esmalte aquoso multifuncional permite ao consumidor reduzir o número de produtos a comprar quando pretende pintar alguma superfície. Pretende-se que este produto tenha excelente aderência bem como boas propriedades bloqueadoras de manchas e performance anticorrosiva. Para atingir o objetivo da dissertação testei diferentes tecnologias. Inicialmente, tive em consideração algumas propriedades que foram definidas previamente para o esmalte a desenvolver, como por exemplo a concentração volumétrica de pigmento (PVC - *Pigment Volume Concentration*) ou o brilho do produto. Para além destas considerações, definiu-se que se iria utilizar aditivos inibidores de corrosão, em detrimento dos pigmentos anticorrosivos, e que se iria excluir a utilização de óxido de zinco na otimização do bloqueamento de manchas devido ao seu impacto ambiental. Após cada formulação realizada, fiz uma caracterização preliminar de cada esmalte na qual avaliei propriedades básicas como o pH, massa volúmica, viscosidade, brilho, opacidade e índice de brancura e amarelecimento. Para além destas propriedades, iniciei o ensaio de estabilidade acelerada de modo a prever o comportamento do produto ao longo do tempo. Tendo as características iniciais otimizadas, iniciei uma caracterização exaustiva para cada uma das formulações, que corresponde à verificação de um protocolo de ensaios pensado para o produto a desenvolver e que irá ser descrito no Capítulo 3: Materiais e Métodos. Convém salientar, que ao longo deste processo eliminei formulações/tecnologias do estudo devido ao

baixo desempenho em determinados ensaios. Posto isto, o objetivo desta dissertação tem um carácter inovador uma vez o grupo CIN não dispõe de um produto que, de forma singular, reúna todas estas propriedades.

1.4 Organização da Dissertação

A organização da dissertação segue a estrutura convencional de uma dissertação de mestrado. O presente capítulo corresponde à Introdução, o segundo capítulo corresponde ao Contexto e Estado da Arte, o terceiro capítulo corresponde aos Materiais e Métodos, o quarto capítulo corresponde aos Resultados e Discussão, o quinto capítulo corresponde às Conclusões e, por último, o sexto capítulo corresponde à Avaliação do trabalho realizado.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Tintas - Composição geral

No geral, as tintas proporcionam a atratividade ou a decoração das superfícies, protegem-nas de estragos causados pelo meio externo e atribuem-lhes características específicas [1]. Estas podem ser aplicadas sobre uma grande variedade de substratos como a madeira, substratos metálicos, substratos plásticos e substratos minerais [1]. Todos estes materiais, quando expostos ao meio ambiente, estão sujeitos à degradação devido à corrosão, à erosão ou a outro processo que reduza o seu tempo de vida. Assim, as tintas têm sido utilizadas como barreiras de proteção de superfícies uma vez que proporcionam uma proteção de longa duração [1].

As tintas, de uma forma geral, são constituídas por resinas, solventes, aditivos, pigmentos e cargas [1]. As resinas são materiais poliméricos e são um dos componentes mais importantes numa tinta uma vez que controlam a maioria das propriedades físicas e químicas da película seca. Este componente é responsável pela formação da película seca e, como tal, está encarregue da aglutinação das partículas sólidas. Assim, dependendo da natureza das resinas utilizadas, propriedades como a dureza, aderência, resistência química e durabilidade podem sofrer alterações [1].

As resinas podem ser classificadas como termoplásticas ou termoendurecíveis dependendo do processo de formação da película seca. Nas tintas decorativas, as resinas mais utilizadas são de natureza acrílica, alquídica, vinílica e de poliuretano [7]. A Tabela 2.1 apresenta os tipos de resinas mais comumente utilizadas no setor decorativo, o processo de formação de película seca associado e as suas respetivas aplicações.

Tabela 2.1 - Tipos de resinas comumente utilizadas no setor decorativo e suas aplicações.

Tipo de resina		Formação de película	Aplicações
Termoplásticas	Acrílica	Secagem física (evaporação de solvente)	Tintas acrílicas, acabamentos para madeiras
	Vinílica	Secagem física (evaporação de solvente)	Tintas decorativas
Termoendurecíveis	Alquídica	Oxidação do ar	Vernizes decorativos, primários
	Poliuretano	Reticulação interna (<i>Crosslinking</i>)	Acabamentos para madeiras

As resinas termoplásticas são polímeros de elevado peso molecular capazes de formar a película seca de tinta apenas por evaporação de solvente [1]. A película seca deste tipo de resinas é essencialmente constituída por polímeros amorfos de longas cadeias interligados entre si por forças de *Van der Waals*. Por outro lado, a formação da película seca de tinta à base de resinas termoendurecíveis ocorre por reação química. Esta reação química consiste na ligação química de cadeias poliméricas mais pequenas levando ao aumento do massa molecular e à formação de uma estrutura polimérica reticulada [1].

As resinas acrílicas têm excelente resistência à exposição à luz solar e à água e, consequentemente, maior durabilidade e maior resistência química [1]. Este tipo de resinas possui uma elevada massa molecular, consequente das reações de polimerização. A Figura 2.1 representa o mecanismo de produção de resinas acrílicas por reação de polimerização.

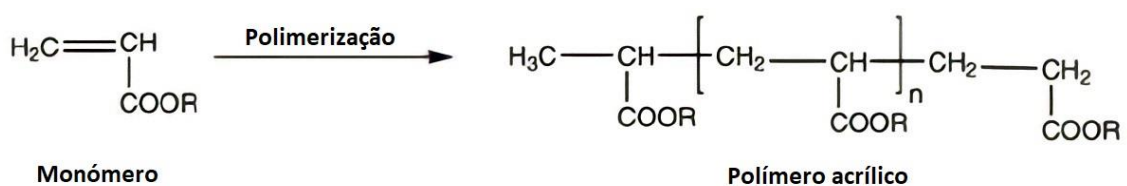


Figura 2.1 - Produção de resinas acrílicas por reação de polimerização (adaptado [1]).

As resinas acrílicas podem ter na sua constituição mais do que um tipo de monómeros. Este tipo de resinas são denominadas de copolímeros e consistem na combinação de outros monómeros para conferir funcionalidades reativas, propriedades especiais ou para obter um custo mais baixo [1]. Um monómero frequentemente copolimerizado é o estireno dando origem às resinas estireno-acrílicas.

Ao longo dos anos, a indústria das tintas tem vindo a substituir os produtos de base solvente por produtos de base aquosa devido aos problemas de poluição ambiental. As dispersões aquosas de resinas acrílicas são um sistema de duas fases, isto é, as partículas de polímero encontram-se dispersas em água (fase contínua) [1]. As partículas sólidas presentes na dispersão estão livres do processo de aglomeração devido a mecanismos de estabilização, que atuam desde o fabrico até à aplicação do produto final. Alguns dos fatores a ter em consideração neste tipo de dispersões são a temperatura, o pH e a taxa de corte aplicada, de modo a evitar a sua destabilização e, consequentemente, a separação irreversível das duas fases [1].

As resinas alquídicas são poliésteres modificados obtidas por esterificação de poliácidos e ácidos gordos com polióis [7]. A Figura 2.2 representa a formação de resinas alquídicas por reação de esterificação.



Figura 2.2 - Produção de resinas alquídicas por reação de esterificação (adaptado [1]).

As tintas que têm por base uma resina alquídica apresentam alguns aspectos menos positivos como tendência para amarelecimento, menor durabilidade exterior, menor capacidade de retenção de propriedades de brilho e necessidade da utilização de secantes que auxiliam no processo de formação da película seca [1]. De modo a ultrapassar estes problemas, as resinas alquídicas são frequentemente modificadas tendo em consideração as características que se pretendem melhorar [1]. Na Tabela 2.2 encontram-se as propriedades melhoradas que resultam de possíveis modificações das resinas alquídicas.

Tabela 2.2 - Exemplos de resinas alquídicas modificadas e respetivas propriedades melhoradas.

Resina alquídica modificada	Propriedades melhoradas
Fenólica	Aderência, resistência à água e à corrosão
Acrílica	Secagem superficial, resistência à intempérie e dureza
Uretano	Resistência química, resistência à corrosão, à intempérie e à abrasão e propriedades mecânicas

As emulsões alquídicas têm sido aprimoradas ao longo dos anos de modo a terem um teor de COV (compostos orgânicos voláteis) reduzido ou até mesmo nulo [1]. Os solventes são líquidos voláteis nas condições de secagem pretendidas e são substâncias de baixa viscosidade que envolvem todos os componentes da tinta sem que ocorra qualquer reação química [8]. Posto isto, existem dois tipos de tintas: tintas de base aquosa nas quais podem ser utilizados solventes que auxiliam na redução da temperatura mínima de formação de película (TMFP) e tintas de base solvente onde são utilizados solventes orgânicos [1]. Como já referido anteriormente, as tintas de base solvente na sua maioria estão a ser substituídas por tintas de base aquosa devido ao seu baixo teor de COV o que implica um menor impacto ambiental [1].

Os aditivos podem influenciar diretamente as propriedades da tinta ou modificar as propriedades de algumas matérias-primas [1]. São substâncias adicionadas em quantidades reduzidas que conferem propriedades específicas à película de tinta. A escolha destes componentes deve ser cuidadosa pois leva, por vezes, a efeitos indesejados, pelo que devem ser sempre utilizados em quantidades mínimas para atingir as propriedades pretendidas [1]. Na Tabela 2.3 encontram-se alguns dos diferentes tipos de aditivos e a respetiva função.

Tabela 2.3 - Tipos de aditivos e respetiva função.

Tipo de aditivo	Função
Aditivos anti-espuma	Diminuem e previnem a formação de espuma durante o processo de fabrico
Espessantes	Permitem o controlo das propriedades reológicas
Agentes dispersantes/Molhantes	Auxiliam na molhagem e dispersão dos pigmentos e das cargas na tinta
Inibidores de corrosão	Reduzem a taxa de corrosão prolongando assim o tempo de vida do produto
Biocidas	Inibem o crescimento microbiano (bactérias, fungos e algas)

Os pigmentos são utilizados para efeitos estéticos, isto é, são responsáveis por atribuírem cor e opacidade à película de tinta. São utilizados também para outras propriedades tais como a retardação ao fogo, a proteção anticorrosiva ou para melhorar a resistência ao desgaste causado pelos agentes ambientais, como é o caso da absorção da radiação ultravioleta [9]. Podem ser classificados em pigmentos orgânicos e inorgânicos tendo em conta a sua natureza química. Os pigmentos inorgânicos são subdivididos, por exemplo, em óxidos, fosfatos, molibdatos enquanto os pigmentos orgânicos são sintetizados através de produtos de origem petroquímica sendo os pigmentos azoicos os mais comuns [1].

As cargas são partículas finas de origem mineral que permitem alterar a concentração volumétrica de pigmento (PVC - *Pigment Volume Concentration*) de uma tinta, podendo influenciar as suas propriedades mecânicas como a resistência à abrasão e propriedades óticas como o brilho. A adição das cargas não contribui para o aumento da opacidade, uma vez que no geral apresentam baixo índice de refração, mas leva à redução do custo do produto final e ajuda no controlo do PVC. As cargas são geralmente produzidas através da moagem de minerais naturais e, em alguns casos, podem ser sintetizadas através do processo de precipitação [1, 7]. A Tabela 2.4 apresenta alguns exemplos de cargas consoante a sua natureza química.

Tabela 2.4 - Exemplos de tipos de carga consoante a sua natureza química.

Natureza química da carga	Tipo de carga
Sulfato de bário	Barita, sulfato de bário precipitado
Carbonato de cálcio	Calcite, dolomite
Silicato	Sílica, talco, mica, argila
Sulfato de cálcio	Gesso, anidrita, sulfato de cálcio precipitado

A quantidade de partículas sólidas presente na película de tinta é dada pelo PVC, o qual é definido pela Equação (1) [11]:

$$\mu_{\text{PVC}} = \frac{V_{\text{pigmento}} + V_{\text{carga}}}{V_{\text{pigmento}} + V_{\text{carga}} + V_{\text{resina (sólidos)}}} \quad (1)$$

O PVC está relacionado com o grau de porosidade da película de tinta e, conseqüentemente, irá influenciar propriedades como a dureza, a resistência à abrasão, o brilho e a permeabilidade à água líquida [1]. Assim, quanto maior for o PVC maior será a quantidade de partículas sólidas presente na película de tinta e, por outro lado, menor será a quantidade de resina presente. Por exemplo, uma tinta de acabamento de alto brilho tem um PVC entre os 15 % e os 25 % (grande percentagem de resina) enquanto uma tinta mate para paredes pode ter um PVC superior a 85 % (baixa percentagem de resina) [12]. A Figura 2.3 ilustra a diferença entre um revestimento com elevado PVC e um revestimento com baixo PVC.

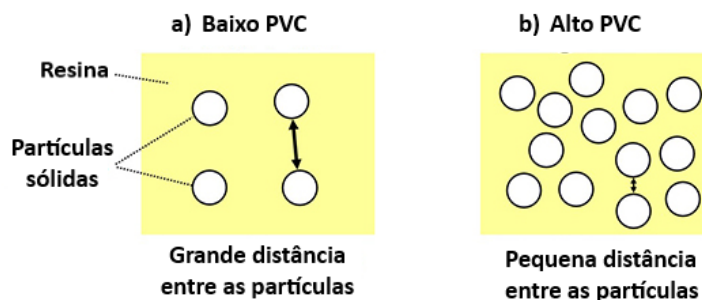


Figura 2.3 - Variação da percentagem de PVC num revestimento: a) baixo PVC e b) alto PVC (adaptado [12]).

2.2 Primário

Um esquema de pintura comum é normalmente composto por um primário e por uma tinta de acabamento [7][10]. A formulação de cada um dos elementos do esquema de pintura deve depender da função pretendida [7].

O primário tem uma enorme importância pois é uma camada preparatória que é aplicada na superfície antes de qualquer pintura. A aplicação desta camada tem inúmeras vantagens tais como o aumento da durabilidade, melhor proteção do substrato e promoção de maior aderência entre o substrato e o revestimento. Assim, o primário serve de “camada suporte” à qual se irá ligar o produto de acabamento [10][13]. No caso do betão e da madeira, superfícies bastante porosas, o primário ajuda a cobrir os poros e a uniformizar as suas rugosidades. A utilização de um primário pode também levar à diminuição do número de demãos necessárias pois, para além de ajudar a cobrir o substrato a ser pintado, sela o substrato, impedindo que a tinta penetre através dele [13]. Outras das finalidades do uso de

um primário são o bloqueamento de odores e do aparecimento de mofo e a redução da migração de manchas até ao revestimento final [14].

Em síntese, o uso de primários é importante para o bom desempenho do acabamento a longo prazo, mas nem sempre os utilizadores estão dispostos a perder tempo ou a gastar dinheiro neste produto. Assim, é interessante/apelativo a existência de um produto multifuncional, isto é, um produto que simultaneamente funcione como primário e como acabamento.

2.3 Caracterização

A caracterização de produto em desenvolvimento consistiu na avaliação de propriedades que permitem prever o seu comportamento durante o armazenamento, aplicação, bem como o comportamento a longo prazo, após a formação da película seca.

Existem propriedades de avaliação preliminar tais como:

- **pH:** propriedade que afeta a viscosidade do produto. A medição do pH consiste na diferença de potencial entre o eletrodo de vidro e o eletrodo de referência.
- **Viscosidade Stormer:** mede a resistência do fluido ao escoamento quando lhe são aplicadas tensões de corte mais baixas comparativamente às tensões de corte exercidas no viscosímetro de cone e prato.
- **Viscosidade cone-prato:** são aplicadas taxas de corte elevadas simulando as aplicações a rolo, pincel e pistola.
- **Massa volúmica:** razão entre a massa e o volume da tinta.
- **Brilho:** razão entre o brilho do revestimento em análise e o brilho de um vidro plano polido com um índice de refração de referência conhecido.
- **Opacidade:** razão entre a refletância do revestimento numa superfície branca e a refletância numa superfície preta.
- **Índice de brancura/amarelecimento:** a brancura de uma tinta corresponde ao quão próximo o revestimento é de um difusor de reflexão perfeito. Um difusor de reflexão perfeito consiste num revestimento que não absorve nem transmite luz, mas que reflete a luz em todas as direções com intensidades iguais [15].
- **Ensaio de estabilidade acelerada:** avalia o comportamento do produto quando submetido a condições críticas que promovem o seu envelhecimento acelerado.

Numa caracterização exaustiva é considerado um vasto leque de ensaios que permite avaliar se o produto em estudo terá a performance desejada, relativamente às propriedades inicialmente definidas. Todos os ensaios realizados no âmbito desta dissertação serão descritos no Capítulo Materiais e Métodos. De entre estes ensaios, destacam-se os ensaios para avaliação de aderência, bloqueamento de manchas e de proteção anticorrosiva, uma vez que correspondem às principais propriedades que se pretendem para o produto em desenvolvimento. Assim, de seguida, são explicadas mais detalhadamente estas propriedades.

2.3.1 Aderência

Uma propriedade importante na área das tintas é que estas tenham uma forte aderência ao substrato durante um longo período de tempo mesmo quando são sujeitas à presença de água, luz, sais, gases, etc. Por exemplo, num substrato metálico uma boa aderência permite a redução ou até mesmo a inibição de corrosão mesmo que o revestimento esteja danificado. A aderência entre o substrato e o revestimento depende de duas forças: das forças de aderência e das forças de coesão [8]. As forças de aderência são o resultado de forças de atração na interface de dois sólidos diferentes, enquanto as forças de coesão são as forças de ligação entre partículas do mesmo substrato/revestimento. A resina é o componente responsável por conferir esta propriedade pois é responsável pela formação da película [1]. A Figura 2.4 ilustra as forças de coesão e as forças de aderência presentes no conjunto substrato-revestimento.

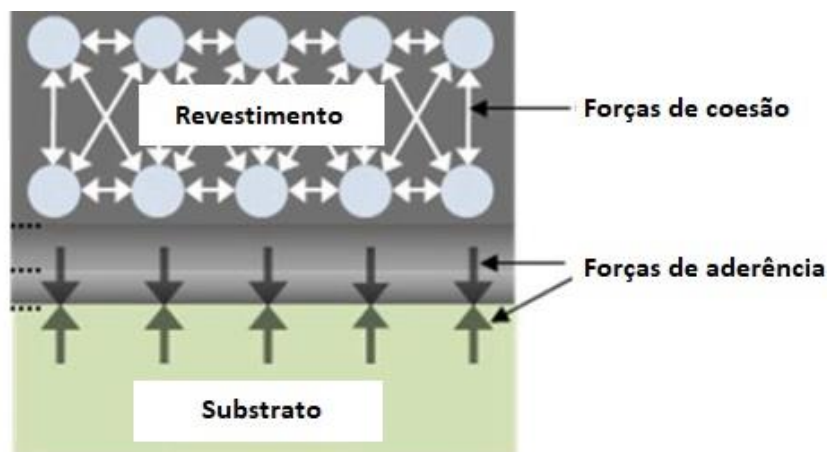


Figura 2.4 - Tipos de forças presentes no conjunto substrato-revestimento (adaptado [16]).

A aderência entre o revestimento e o substrato resulta da aderência por adsorção, da aderência mecânica, da aderência por difusão e da aderência eletrostática. A aderência por adsorção resulta de forças de atração que existem entre moléculas, as forças de *Van der Waals*, e de ligações químicas que podem contribuir significativamente para o aumento da aderência. Para obter boa adsorção, é necessário o contacto contínuo entre o substrato e o

revestimento para que estes estabeleçam as forças de *Van der Waals*. Isto pode ser alcançado quanto melhor for a molhagem do substrato [17]. A Figura 2.5 mostra a evolução do ângulo de contacto ao longo do tempo até atingir a molhagem completa do substrato.

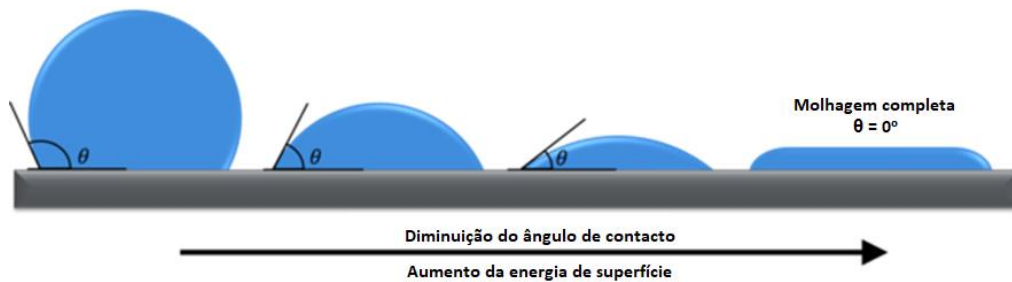


Figura 2.5 - Variação do ângulo de contacto do revestimento ao longo do tempo (adaptado [18]).

De uma forma geral, obtêm-se bons resultados de molhagem quando o revestimento ocupa todas as irregularidades do substrato, isto é, quando o ângulo de contacto é igual a 0° . A Figura 2.6 mostra a diferença entre uma boa molhagem e uma molhagem menos conseguida do substrato pelo revestimento.

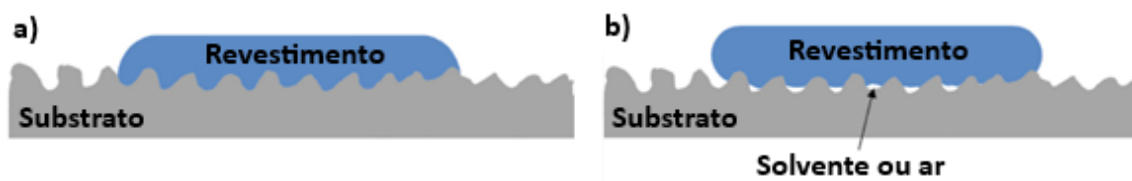


Figura 2.6 - Diferentes comportamentos de molhagem na interface substrato-revestimento: a) boa molhagem e b) fraca molhagem (adaptado [16]).

Outro fator de grande importância é a energia de superfície do substrato. A energia de superfície está relacionada com as interações no centro do material bem como com as interações na sua superfície. Os átomos presentes no centro do material são estáveis e têm um número de ligações equilibrado enquanto os átomos que se encontram na superfície do material possuem um número de ligações desequilibrado e elevada energia de ligação [18]. A Figura 2.7 representa as ligações no centro e na superfície do material.

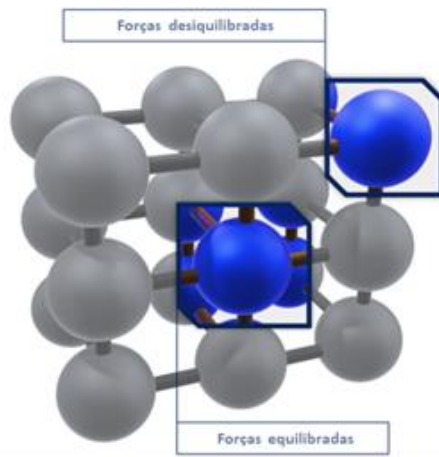


Figura 2.7 - Forças no centro e na superfície do material (adaptado [18]).

De forma a minimizar a energia presente nos átomos de superfície, há tendência para a adsorção de um material com menor energia de superfície e, conseqüentemente, ocorre a diminuição do número de átomos com elevada energia [18]. Assim sendo, a energia de superfície do substrato deve ser maior que a do revestimento para que ocorra uma boa molhagem. Alguns materiais tais como os metais, vidros e alguns polímeros possuem energia de superfície superior à do revestimento. Por outro lado, obtêm-se maus resultados de molhagem quando o revestimento cria uma espécie de ponte nas irregularidades do substrato ou quando este está contaminado com materiais de baixa energia de superfície (por exemplo, os óleos), o que dificulta formação de ligações fortes na interface [16][17].

Na aderência mecânica, inicialmente, o revestimento penetra nas cavidades do substrato, deslocando o ar que se encontra na interface. Isto leva a que ocorra a fixação mecânica do revestimento ao substrato. Assim, quanto maior for a rugosidade da superfície do substrato maior será a aderência, uma vez que se aumenta a área de contacto total entre o revestimento e o substrato [17]. A Figura 2.8 representa a teoria da aderência mecânica.



Figura 2.8 - Aderência mecânica (adaptado [16]).

A aderência por difusão considera que há a troca de moléculas na interface revestimento/substrato permitindo que ocorra a aderência intrínseca entre o substrato e o revestimento. Esta teoria é aplicada principalmente a substratos e revestimentos poliméricos com moléculas de longa cadeia. Para que ocorra a difusão é importante que as moléculas de

ambos os polímeros possuam mobilidade suficiente e sejam mutuamente solúveis [17][19]. A adsorção por difusão está ilustrada na Figura 2.9.

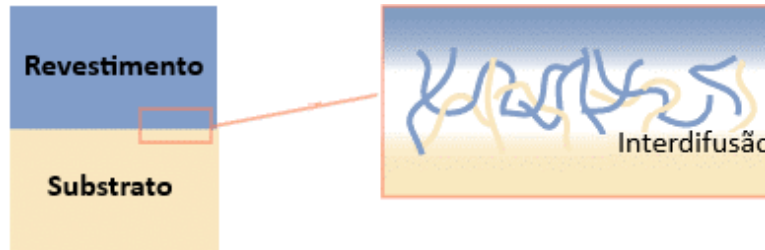


Figura 2.9 - Aderência por difusão (adaptado [20]).

Por fim, a aderência eletrostática explica que se os dois elementos da interface, revestimento e substrato, apresentarem níveis de energia diferentes ocorre transferência de elétrons de modo a equilibrar o sistema e, conseqüentemente, há a formação de uma dupla camada elétrica. As forças eletrostáticas resultantes deste contacto na interface contribuem para a aderência [19][20].

Alguns fatores que influenciam a aderência são a falta de limpeza do substrato que impede o revestimento de se ligar, a morfologia do substrato, isto é, em superfícies lisas a aderência do revestimento é muito mais difícil e a molhagem inadequada do substrato pelo revestimento [17].

Neste estudo, a aderência das películas de esmalte foi avaliada sobre ferro, ferro galvanizado, alumínio, folha flandres, cerâmica e policloreto de vinilo.

2.3.2 Bloqueamento de manchas

O bloqueamento de manchas é mais difícil em produtos de base aquosa do que em produtos de base solvente isto porque as manchas, na sua maioria de natureza aniônica, solubilizam na água [2][14]. De maneira a evitar isto, muitos primários catiónicos de base aquosa utilizam pigmentos reativos ou soluções de sal como o óxido de zinco, que formam íons catiónicos que se irão ligar com as manchas aniônicas. A união das manchas com os íons catiónicos têm, teoricamente, maior dificuldade em migrar da camada de primário até ao acabamento [14]. A Figura 2.10 representa a interação entre as manchas aniônicas e o primário catiónico.

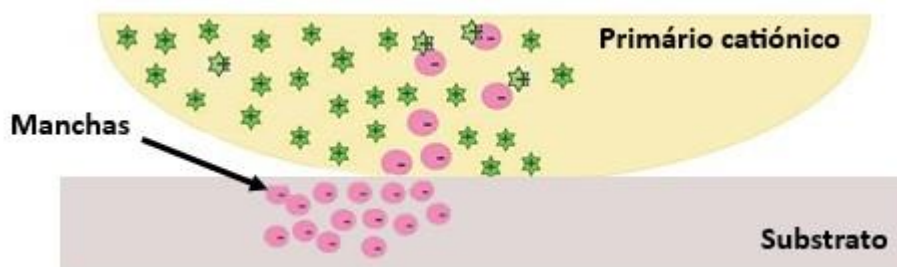


Figura 2.10 - Primário catiónico a interagir com as manchas aniônicas (adaptado [14]).

Na formulação dos primários catiónicos, devem ser escolhidos componentes que não interfiram com o polímero catiónico e deve evitar-se a interação dos grupos funcionais catiónicos com as manchas. Assim, um componente que deve ser escolhido com atenção são as cargas, que devem ter um pH perto da neutralidade (por exemplo, as sílicas e as argilas) [2]. Caso a natureza do primário seja aniônica, o uso de pigmentos reativos pode levar a problemas de instabilidade na viscosidade e à perda da capacidade de bloqueamento de manchas. De um modo geral, os primários catiónicos têm melhor desempenho no bloqueamento de manchas comparativamente aos primários aniônicos [2][14].

Atualmente, existem no mercado cargas para melhorar o desempenho no bloqueamento de manchas. Estas cargas têm uma forma lamelar que cria uma barreira física que protege o acabamento uma vez que evita a migração da mancha para a superfície. Este tipo de cargas representam uma possível solução para o bloqueamento de manchas e funcionam tanto em produtos de base aquosa como em produtos de base solvente [21]. A Figura 2.11 ilustra o desempenho no bloqueamento de manchas dependendo da forma da carga utilizada.

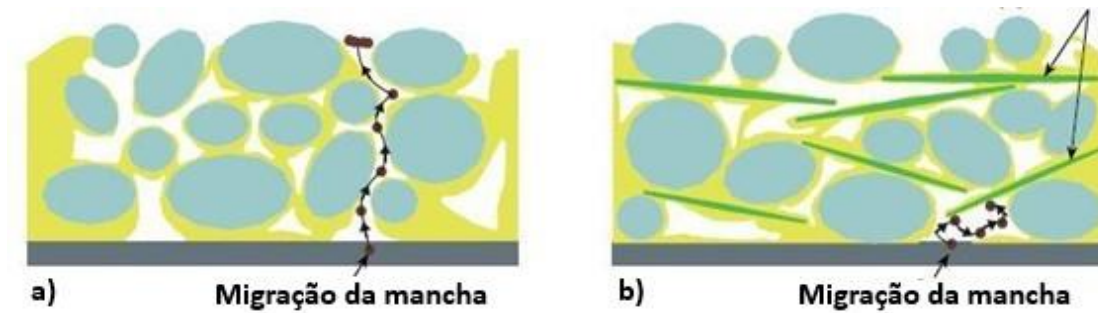


Figura 2.11 - Comparação entre os diferentes tipos de forma de carga no desempenho ao bloqueamento de manchas: a) forma nodular e b) forma lamelar (adaptado [21]).

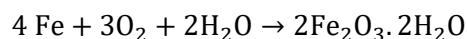
Neste estudo foram avaliadas manchas que podem ocorrer em ambiente doméstico (por exemplo, de óleo e de *ketchup*), de nicotina e de taninos.

2.3.3 Proteção anticorrosiva

A corrosão é o resultado da interação entre o metal e o meio ambiente, o qual resulta numa degradação progressiva do substrato [4]. Consequentemente, podem ocorrer alterações no aspeto da superfície e ainda perda de certas propriedades do revestimento. Alguns dos fatores que têm influência na taxa de corrosão são a humidade, o tipo de água a que o substrato será exposto, o tipo de atmosfera, bem como a quantidade de poluentes nela presentes [4][22].

Na área dos revestimentos predomina a corrosão eletroquímica que consiste na combinação de dois eléctrodos, o cátodo e o ânodo, na presença de um líquido condutor denominado de eletrólito. Assim, as reações químicas predominantes são as reações de oxidação-redução. O ânodo corresponde ao metal com maior potencial negativo e, consequentemente, é aquele que sofre corrosão - reação de oxidação. Por outro lado, a reação de redução dá-se no cátodo sendo este o que apresenta maior potencial positivo. No eletrólito ocorre a transferência de eletrões e depende da condutividade desta solução. Assim, quanto maior for a condutividade do eletrólito, maior será a taxa de corrosão [5].

No caso do ferro, a reação de oxidação-redução que ocorre é [23]:



O processo de corrosão no ferro é esquematizado na Figura 2.12.

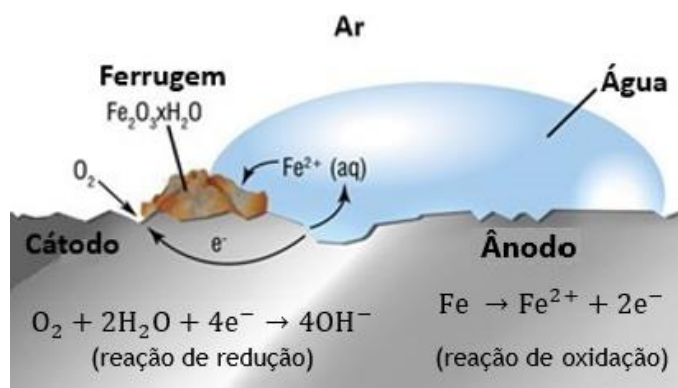


Figura 2.12 - Formação de corrosão no ferro (adaptado [24]).

Existem mecanismos de proteção anticorrosiva que ajudam a controlar ou a reduzir a corrosão no metal como a proteção por barreira, proteção anódica e proteção catódica [23]. A proteção por barreira consiste na utilização de revestimentos impermeáveis à água, uma vez que na ausência de água o processo de corrosão não tem lugar, o que resulta na preservação do substrato metálico [23]. A utilização de cargas lamelares, como as micas e os talcos, reforça a película de tinta uma vez que reduz a permeabilidade a agentes corrosivos tais como a água ou o oxigênio. Tal como apresentado na Figura 2.13, as cargas lamelares dificultam a migração dos agentes corrosivos até ao substrato.

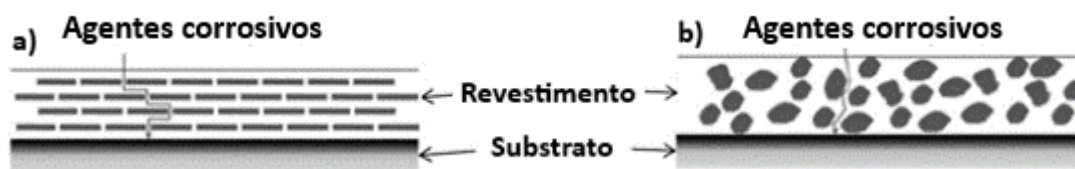


Figura 2.13 - Comparação entre os diferentes tipos de forma de carga no desempenho anticorrosivo: a) forma lamelar e b) forma nodular (adaptado [20]).

Para a proteção anódica são necessários pigmentos solúveis e alcalinos que, na presença de água e oxigênio, formam substâncias com propriedades inibidoras de corrosão originado, assim, uma camada passiva na superfície do metal que impede a corrosão [23]. Este tipo de proteção, por vezes, é conferido pelo uso de inibidores de corrosão: inibidor de corrosão a longo prazo e inibidor de corrosão instantânea (*flash-rust*). A corrosão instantânea pode resultar da aplicação direta do revestimento de base aquosa em metal devido à solubilidade em água de muitos dos cátions metálicos, como o Fe^{2+} .

Por fim, a proteção catódica envolve a presença de pigmentos metálicos com maior potencial negativo que o do metal. Isto leva a que o pigmento metálico funcione como ânodo e, consequentemente, o metal irá funcionar como cátodo [7][23]. Assim, desacelera-se ou interrompe-se a oxidação do metal.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo descrevem-se os materiais utilizados neste estudo, bem como todas as metodologias utilizadas, desde o processo de fabrico do produto em desenvolvimento até à sua caracterização.

3.1 Materiais

Sendo o objetivo da dissertação o desenvolvimento de um esmalte aquoso multifuncional e a resina um dos principais componentes responsáveis pelas características finais do produto, o estudo teve como alvo a avaliação de diferentes resinas. As resinas consideradas para o estudo foram selecionadas tendo em conta as propriedades pretendidas para o produto final. Na Tabela 3.1 encontram-se enumeradas as resinas em estudo bem como a sua respetiva natureza química, TMFP e percentagem de sólidos nela presente. Para além desta informação, são ainda apresentadas as características principais de cada resina.

Na Tabela 3.1 predominam as resinas de natureza acrílica. As resinas acrílicas, assim como as resinas alquídicas, são as resinas que apresentam maior resistência e elevada durabilidade [1]. Alguns dos fornecedores sugeriram a combinação de duas resinas, de modo a hibridizar propriedades anticorrosivas, dureza ou bloqueamento de manchas. Posto isto, a resina E, mais direcionada para a aplicação ao metal, foi combinada, na proporção mássica de 1:1, com a resina F, a qual é indicada para o bloqueamento de manchas. O mesmo aconteceu com a resina H e I na proporção mássica de 2:1, atribuindo maior proporção à resina recomendada para aplicações DTM (aplicações diretas ao metal).

Após a seleção das resinas definiu-se uma formulação geral que funciona como base para a composição de todas as formulações que serão estudadas. A caracterização preliminar inicia-se após o fabrico das formulações onde, posteriormente, são efetuadas otimizações a determinadas características, tais como a viscosidade e o brilho. Por fim, e caso os resultados obtidos estejam dentro dos parâmetros pretendidos, inicia-se a caracterização exaustiva.

A formulação geral compreende a utilização dos seguintes elementos: água, neutralizador (tem como função regular o pH), dispersante, biocidas, aditivo anti-espuma, pigmento, carga(s), resina(s), coalescente(s) e espessantes. Dependendo das propriedades associadas a cada resina foi considerada a utilização de aditivo bloqueador de manchas e/ou inibidor de corrosão a longo prazo. O inibidor de corrosão instantânea foi utilizado em todas as formulações uma vez que se trata do desenvolvimento de um produto aquoso. Daqui em diante, as formulações baseadas nas diversas resinas serão apresentadas da seguinte forma: formulação #A tem por base a resina A. O inibidor de corrosão a longo prazo foi utilizado em

Tabela 3.1 - Resinas em estudo e suas características.

Resina	Natureza química	% sólidos da resina	TMFP (° C)	Outras características
A	Estireno-acrílica	50	52	DTM; propriedades bloqueadoras de manchas
B	Vinil-acrílica	46	19	DTM
C	Estireno-acrílica	43	6	Propriedades bloqueadoras de manchas; aderência a diversos substratos
D	Estireno-acrílica	43	36	DTM; propriedades anticorrosivas; aderência a diversos substratos
E	Estireno-acrílica	45	28	DTM; aderência a diversos substratos
F	Estireno-acrílica	50	33	Propriedades bloqueadoras de manchas; aderência a diversos substratos
G	Acrílica	44	8	DTM
H	Acrílica	41	0	Propriedades bloqueadoras de manchas; aderência a diversos substratos
I	Acrílica	47	16	Bloqueia manchas de madeira; dureza
J	Acrílica	50	22	Aderência a diversos substratos
K	Acrílica	55	10	Propriedades bloqueadoras de manchas; aderência a diversos substratos
L	Alquídica uretanada	40	-	Propriedades bloqueadoras de manchas
M	Estireno-acrílica	40	15	Aderência a diversos substratos
N	Acrílica	43	15	Propriedades bloqueadoras de manchas
O	Estireno-acrílica	42	34	Propriedades anticorrosivas; aderência a diversos substratos
P	Acrílica	42	< 1	Propriedades bloqueadoras de manchas; aderência a diversos substratos

todas as formulações com exceção da formulação #D e #O por estas apresentarem propriedades anticorrosivas. Por fim, o aditivo bloqueador de manchas foi utilizado nas formulações #D, #C, #G, #M e #O. É de notar que apesar de a resina C possuir propriedades bloqueadoras de manchas foi utilizado o aditivo bloqueador de manchas de maneira a melhorar o seu desempenho. Quanto à resina J não existiam informações sobre a ação bloqueadora de manchas da resina e, portanto, foi testado inicialmente sem o aditivo bloqueador de manchas, obtendo-se um bom desempenho.

Para além da formulação geral, foram definidas outras características do produto final com impacto na sua composição. São elas:

- PVC entre 20 % e 25 %;
- acabamento acetinado;
- viscosidade *Stormer* entre os 90 UK e os 110 UK.

Assim, de formulação para formulação apenas fez-se variar a percentagem de carga(s) e de resina(s) com a finalidade de ajustar o brilho, a percentagem de coalescente(s), de modo a auxiliar o processo de formação de película seca e, conseqüentemente, melhorar propriedades como a resistência ao *blocking*, e a fração mássica de espessantes de forma a ajustar a viscosidade final do produto.

3.2 Métodos

3.2.1 Processo de fabrico

O processo de fabrico do produto em desenvolvimento incluiu diferentes etapas, como mostra a Figura 3.1.



Figura 3.1 - Etapas do processo de fabrico do produto em desenvolvimento.

Das etapas apresentadas na Figura 3.1, a etapa da dispersão pode ser considerada a mais importante uma vez que é nesta etapa que as partículas sólidas, como pigmentos e cargas, são finamente divididas na resina devido às elevadas forças de corte que são aplicadas. A dispersão depende de vários fatores como: velocidade periférica do disco, distância do disco

ao fundo da cuba (recipiente no qual se fabrica a tinta), geometria e tamanho da cuba e potência do dispersor [7].

3.2.2 Caracterização

Existem vários métodos, descritos em normas utilizadas pela CIN, que permitem caracterizar o produto em estudo. A caracterização encontra-se dividida em duas partes: caracterização preliminar e caracterização exaustiva. A caracterização exaustiva foi iniciada sempre que características preliminares como a viscosidade, o brilho e a estabilidade de cada formulação se encontravam dentro dos parâmetros pretendidos. No estudo de algumas resinas, a incapacidade de otimização de determinadas características, levou a que o seu estudo para o desenvolvimento deste produto fosse interrompido.

- Caracterização preliminar

A caracterização preliminar de cada uma das formulações considerou a determinação das seguintes características:

pH: realiza-se segundo uma norma interna com recurso a um medidor de pH no qual o eléctrodo é colocado em contacto direto com a tinta. Após a estabilização do aparelho é expresso o valor de pH, em Unidades de pH.

Viscosidade *Stormer*: realiza-se segundo uma norma interna com recurso a um viscosímetro *Stormer*. O valor de viscosidade vem expresso em Unidades de *Krebs* (UK).

Viscosidade cone e prato: realiza-se segundo uma norma interna com a colocação de uma amostra de tinta entre o cone e o prato do viscosímetro. O valor de viscosidade é expresso em Poise, P.

Massa volúmica: realiza-se segundo a norma ISO 2811-1. Para a determinação do seu valor recorre-se a um picnómetro de metal de volume conhecido. O valor de massa volúmica é dado pela razão entre o peso do picnómetro com tinta e o volume do picnómetro. Assim, a massa volúmica do produto é expressa em g/cm³.

Brilho: realiza-se segundo a norma ISO 2813. Para a determinação do brilho é utilizado um medidor de brilho que procede à medição segundo três ângulos de incidência: 20°, 60° e 85°. São realizadas três medições em diferentes zonas da película seca resultante da aplicação de 100 µm sobre uma carta de contraste. O medidor de brilho indica os valores médios, em Unidades de Brilho (UB), para os diferentes ângulos de incidência. Sendo o produto em desenvolvimento um produto acetinado, o principal ângulo de incidência a ter em consideração é o de 60°.

Opacidade: realiza-se segundo uma norma interna. O valor de opacidade, em percentagem, é obtido diretamente num espectrofotómetro, segundo o iluminante D65, pela leitura da refletância sobre a película seca de tinta resultante da aplicação de 100 µm numa carta de contraste. A medição deve ser realizada sobre a zona preta seguidamente da zona branca da carta de contraste.

Índice de brancura e índice de amarelecimento: realiza-se segundo uma norma interna. Esta medição é realizada sobre uma aplicação de 200 µm em carta de contraste. Com recurso a um espectrofotómetro e, segundo o iluminante D65, são lidos os índices de brancura (I_W) e os índices de amarelecimento (I_Y) na zona branca da carta.

Estabilidade acelerada: realiza-se segundo uma norma interna. O produto é colocado a 50 °C durante 28 dias. No final deste período, após o seu arrefecimento até à temperatura ambiente, são avaliadas características como o aspeto físico, viscosidade *Stormer*, viscosidade cone-prato, pH, opacidade, brilho e índice de brancura e amarelecimento. Estes resultados são depois comparados com as características iniciais do produto.

- Caracterização exaustiva

A caracterização exaustiva das formulações selecionadas considerou a realização dos seguintes ensaios:

Dureza pendular Persoz: realiza-se segundo a norma ISO 1522. O equipamento de dureza Persoz consiste num pêndulo, pêndulo Persoz, que é suportado por duas bolas de carboneto de tungsténio que são colocadas em contacto com o revestimento em avaliação. O pêndulo é posteriormente largado, de um ângulo de 12°, e são medidas o número de passagens do pêndulo através de um laser até atingir os 4°. O valor de dureza corresponde a metade do valor dado pelo equipamento e vem expresso em segundos. A amostra a ser avaliada consiste numa aplicação de 200 µm de tinta sobre um suporte de vidro e as medições de dureza são realizadas 24 horas, 7 dias, 14 dias e 28 dias após a aplicação.

Aderência: realiza-se segundo a norma ISO 2409. No ensaio de aderência efetua-se um corte, com recurso a um pente, em forma de quadrícula sobre a película de tinta. Após o corte, coloca-se fita adesiva sobre o mesmo e descola-se. A classificação atribuída tem em conta a quantidade de tinta destacada pela fita adesiva. Este ensaio foi realizado sobre vários substratos: ferro, ferro galvanizado, alumínio, folha flandres, cerâmica e policloreto de vinilo. A avaliação da aderência é realizada 24 horas e 7 dias após a aplicação. A escala de classificação está apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Escala de classificação para o ensaio de aderência segundo a ISO 2409 [25].

Descrição	Classificação ISO 2409	Exemplo
0	Sem perda de aderência	
1	Perda de aderência até 5% da área	
2	Perda de aderência entre 5 e 15%	
3	Perda de aderência entre 15 e 35%	
4	Perda de aderência entre 35 e 65%	
5	Perda de aderência superior a 65%	—

Isolamento de manchas: realiza-se segundo uma norma interna. É avaliada a migração da mancha até à superfície da película. Numa placa de gesso cartonado são aplicados 200 μm de tinta sobre as diferentes manchas domésticas comuns. Depois de 24 horas após a aplicação, classifica-se a migração de cada mancha segundo a escala presente na norma: 1 - Existe migração acentuada da mancha; 2 - Existe migração da mancha; 3 - Não existe migração da mancha.

Poder isolante à nicotina: realiza-se segundo uma norma interna. É avaliado o repassamento da mancha de nicotina para o acabamento. Para esta determinação é aplicada uma solução de nicotina sobre uma carta de contraste. Após 24 horas, são aplicados 200 μm do revestimento sobre a carta Leneta com nicotina e 200 μm do revestimento sobre uma carta Leneta sem nicotina. Após 24 horas, com recurso a um espectrofotómetro é determinada a diferença de cor, ΔE , entre as duas cartas de modo a avaliar o repassamento da nicotina.

Reologia: permite avaliar o comportamento do produto quando lhe são aplicadas diferentes taxas de corte, isto é, simula o comportamento quando este é sujeito a uma série de deformações impostas, como, por exemplo, durante o armazenamento ou a aplicação. O teste reológico realizado consistiu na determinação da curva de viscosidade que apresenta a variação da viscosidade com o aumento da taxa de corte. Este ensaio realizou-se num reómetro rotacional de tensão controlada e foi considerada a geometria cone e prato como sistema de medição.

Temperatura mínima de formação de película: realiza-se segundo a norma ISO 2115. Este ensaio é realizado num equipamento que possui uma atmosfera isenta de humidade e um gradiente de temperatura. Inicialmente, aplicam-se 75 μm sobre o suporte metálico e inicia-se o fluxo de ar para que ocorra o processo de coalescência sobre a superfície metálica com

gradiente térmico. No final do ensaio avalia-se a presença de uma separação que delimita a zona de fissuração e/ou farinação e a zona de película homogênea. Posteriormente, determina-se a temperatura correspondente à posição da separação, isto é, a temperatura mínima de formação de película, em graus Celsius.

Resistência à pegajosidade de uma película de tinta (*blocking*): realiza-se segundo uma norma interna. Este ensaio avalia a tendência da película em apresentar pegajosidade quando se promove o contacto, através de um peso de 5 kg, entre duas películas de tinta, durante um determinado período de tempo. O ensaio tem dois tempos de avaliação: 24 horas de secagem seguido de aplicação do peso durante 24 horas e, 7 dias de secagem com aplicação do peso durante 7 dias. O nível de pegajosidade é avaliado segundo a escala presente na norma: 1 - não cola e não se ouve som durante a separação; 2 - cola ligeiramente e ouve-se um ligeiro som; 3 - cola moderadamente sem remoção de tinta e ouve-se um som elevado; 4 - alguma remoção de tinta; 5 - destacamento de tinta da carta.

Resistência ao choque dos revestimentos: realiza-se segundo a norma ISO 6272-2. Neste ensaio é determinada a altura mínima de queda de uma massa com indentador que causa fissuração e/ou destacamento da película de tinta do substrato metálico. Para este ensaio são aplicados 100 µm com um aplicador em forma de espiral sobre uma chapa de ferro previamente desengordurada. O ensaio é realizado 7 dias e 28 dias após a aplicação e é realizado de forma direta no qual a massa cai de uma determinada altura sobre a face revestida e de forma inversa no qual a massa cai sobre a face oposta à face revestida. O resultado é expresso em centímetros, cm.

Determinação da resistência à riscagem: realiza-se segundo a norma ISO 1518-1. Neste ensaio é determinada a carga mínima que se pode aplicar de modo a ferir a película de tinta até o substrato ser visível. O equipamento possui uma agulha acoplada a uma carga variável que vai mover-se sobre o substrato metálico e, consequentemente, riscá-lo. Para este ensaio são aplicados 100 µm com um aplicador em forma de espiral sobre uma chapa de ferro previamente desengordurada. O ensaio é realizado 7 dias e 28 dias após a aplicação do produto. O resultado é expresso em Newton, N.

Escorridos: realiza-se segundo a norma ASTM D4400. Neste ensaio é avaliado a partir de que espessura aplicada se observam escorridos. O aplicador utilizado para este ensaio aplica uma espessura húmida entre os 75 µm e os 300 µm. O resultado é expresso em micrómetros, µm.

Determinação da característica de “*leveling*” em tintas: realiza-se segundo uma norma interna. Neste ensaio é avaliada a capacidade de lacagem do produto. O resultado varia entre 0 e 10 em que 10 representa um nivelamento perfeito.

Resistência à água líquida e à amónia: realizam-se segundo as normas internas. Nestes ensaios determina-se a resistência da película de tinta à formação de empolamento ou enrugamento por contacto com o líquido em avaliação. São aplicados 200 µm e após 7 dias de secagem é colocada uma gota de água líquida ou amónia sobre a película de tinta, fazendo-se incidir uma lâmpada de 100 W para observação. O ensaio tem uma duração máxima de 10 minutos. O resultado do ensaio corresponde ao minuto até ao aparecimento de empolamentos/enrugamentos e, pode vir seguido do sufixo R caso a película de tinta recupere o aspeto original, ou do sufixo S no caso da película de tinta apresentar amolecimento.

Resistência às cinzas: realiza-se segundo uma norma interna. Para este ensaio são aplicados 200 µm do produto a avaliar sobre um suporte de vidro e, após 7 dias de secagem, são colocadas cinzas apenas numa parte da película durante 15 minutos. De seguida, é removido o excesso de cinzas e, num espectrofotómetro, é medida a diferença de cor, ΔE , entre a zona que esteve em contacto com as cinzas e a zona que não teve em contacto. Posteriormente, a zona onde foram aplicadas as cinzas é lavada com água e, 24 horas depois, é lida, novamente, a diferença de cor entre as duas zonas.

Resistência à fissuração de uma tinta a espessuras elevadas: realiza-se segundo a norma NP 4378. Este ensaio consiste em colocar o produto sobre um bloco metálico - bloco metálico do tipo *meier*, que permite a aplicação de produto com uma espessura crescente que varia desde 0 a mais de 2000 µm. Após a secagem, é avaliado a partir de que espessura húmida aplicada há fissuração da película de tinta. O resultado é expresso em micrómetros, µm.

Fissuração *mudcracking*: realiza-se segundo uma norma interna. Neste ensaio procede-se à avaliação da película de tinta quando aplicada a espessuras elevadas e sujeita a secagem a baixas temperaturas. São aplicados, sobre um substrato de vidro, 350 µm do produto e, após 16 horas de secagem, são aplicados outros 350 µm de forma perpendicular sobre a aplicação inicial. Após a segunda aplicação, o substrato de vidro é colocado no frigorífico onde irá secar a baixa temperatura, cerca de 5 °C. Avalia-se a película, no mínimo depois de 24 horas, segundo a escala presente na norma: 1 - fissuras visíveis a olho nu; 2 - fissuras dificilmente visíveis a olho nu; 3 - fissuração apenas visível à lupa; 4 - película enrugada mas isenta de fissuração; 5 - película isenta de fissuração e enrugamento.

Resistência à lixiviação de tensioativos (*surfactant leaching*): realiza-se segundo uma norma interna. Neste ensaio é avaliada a alteração do aspeto da película de tinta após o contacto com água desionizada, uma vez que a passagem da água promove a lixiviação de tensioativos presentes na tinta. Este ensaio é realizado após 4 horas, 24 horas e 3 dias após a aplicação de 200 µm sobre uma carta preta. A película de tinta é avaliada segundo a escala: 0

- sem alteração; 1 - manchamento ligeiro ou pequenas marcas de brilho; 2 - manchamento severo ou marcas de brilho evidentes.

Avaliação de uma tinta quando manchada com água (*snail trails*): realiza-se segundo uma norma interna. O ensaio simula o contacto de água da chuva com a película de tinta no qual é avaliado o grau de alteração da película quando esta é sujeita ao contacto prolongado com água corrente. O revestimento é aplicado sobre placas de fibrocimento e após 4 horas, 24 horas, 3 dias e 7 dias são colocados 2 litros de água desionizada a gotejar sobre a película de tinta. Posteriormente, a película é avaliada, depois de seca, segundo a escala presente na norma: 0 - nota-se manchamento de cor; 1 - o manchamento de cor é pouco perceptível; 2 - não se nota manchamento de cor.

Dureza lápis: realiza-se segundo a norma ISO 15184. Neste ensaio faz-se deslizar um lápis num ângulo de 45° sobre a película de tinta. A dureza do lápis é aumentada até que a passagem do lápis provoque um ferimento na película de tinta. Para a determinação da dureza lápis são aplicados 100 µm com um aplicador em forma de espiral sobre uma chapa de ferro previamente desengordurada. O ensaio é realizado 28 dias após a aplicação do produto e o resultado corresponde ao maior valor da dureza do lápis para o qual não se observa ferimento da película de tinta. A escala da dureza lápis está apresentada na Figura 3.3 e varia de 9B - lápis mais macio a 9H - lápis muito duro. A dureza F corresponde a um valor de dureza médio.

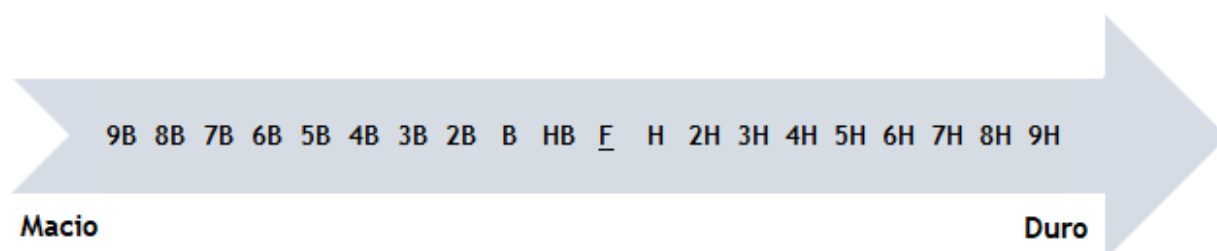


Figura 3.2 - Escala da dureza lápis.

Rendimento a 98 %: realiza-se segundo a norma ISO 6504-3. A determinação do rendimento efetua-se para uma determinada opacidade, neste caso, de 98 %. Para a realização deste ensaio são aplicados 100 µm, 150 µm e 200 µm do produto a avaliar sobre cartas de contraste. A determinação do rendimento a 98 % tem por base equações presentes na norma e o seu valor é expresso em m²/L. Este valor dá indicação da área que é possível aplicar com um litro de produto de modo a obter uma opacidade de 98 %.

Resistência ao manchamento por taninos de uma película de tinta: realiza-se segundo uma norma interna. Este ensaio pretende avaliar a resistência ao manchamento por taninos de uma película de tinta. O ensaio decorre da aplicação do produto a ensaiar, até cobertura

total, sobre madeira. Após 24 horas de secagem são lidas as coordenadas L , a e b com recurso a um espectrofotómetro. Por fim, os provetes são colocados numa câmara de condensação durante um determinado período de tempo. Após secagem, são lidas novamente as coordenadas L , a e b . O resultado deste ensaio consiste na diferença de cor, ΔE , que é calculado a partir das coordenadas L , a e b iniciais e finais através da Equação 2 [26]. Assim, quanto maior for o valor de diferença de cor obtido, menor é a resistência da película de tinta ao manchamento por taninos.

$$\Delta E = \sqrt{(L_{\text{inicial}} - L_{\text{final}})^2 + (a_{\text{inicial}} - a_{\text{final}})^2 + (b_{\text{inicial}} - b_{\text{final}})^2} \quad (2)$$

Aplicação e avaliação de uma tinta quando aplicada a rolo, à trincha e com pistola convencional: realiza-se segundo uma norma interna. Este ensaio tem como objetivo avaliar propriedades quando o produto é aplicado a rolo, à trincha e com pistola convencional. As propriedades que são avaliadas são a aplicabilidade e o aspeto de película. Os resultados deste ensaio consistem na classificação de cada uma das propriedades avaliadas segundo a escala presente na norma: 1 - mau, 2 - medíocre, 3 - satisfatório, 4 - bom; 5 - excelente.

Resistência ao polimento prático da película de tinta quando aplicada a rolo: realiza-se segundo uma norma interna. Este ensaio consiste na avaliação visual da placa de gesso cartonado após o polimento seco e o polimento húmido. Os resultados são expressos em variação da percentagem de brilho.

Manchamento prático da película de tinta quando aplicada a rolo: realiza-se segundo uma norma interna. Este ensaio consiste na aplicação de nódoas sobre a película de tinta seca e, após o tempo de contacto previsto na norma, procede-se à remoção das nódoas com papel absorvente e detergente neutro. Os resultados do ensaio consistem na avaliação dos efeitos observados na película segundo a escala: 0 - sem alteração; 1 - alteração da película moderada; 2 - alteração muito profunda.

4 Resultados e Discussão

A presente dissertação tem como objetivo o desenvolvimento de um esmalte aquoso multifuncional. Pretende-se que o esmalte possua boa aderência em diferentes substratos, propriedades bloqueadoras de manchas e propriedades anticorrosivas. Para atingir este objetivo, o estudo passa pela avaliação de diferentes resinas, codificadas de A a P.

Primeiramente, após o fabrico, deu-se início à caracterização preliminar de cada uma das formulações, na qual são controladas características como o pH, viscosidade *Stormer*, viscosidade cone-prato, massa volúmica, brilho, opacidade e índice de brancura/amarelecimento. Para além destas características iniciou-se o ensaio de estabilidade acelerada que permite prever o comportamento do produto sobre condições críticas de armazenamento. A fase da caracterização preliminar desenrolou-se com otimização de características como a viscosidade (entre 90 e 110 UK) e o brilho (acetinado). Após a otimização destas características e, caso não se verificando qualquer alteração significativa no ensaio de estabilidade acelerada, cada uma das formulações pode avançar para a caracterização exaustiva. A análise preliminar de todas as formulações decorreu sobre o pressuposto de que a sua TMFP seria inferior ou próxima de 0°C, tendo em conta os valores de TMFP de cada uma das resinas presentes na Tabela 3.1, assim como a consideração da utilização de coalescentes sempre que necessário e de acordo com as recomendações dos fornecedores.

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados obtidos na caracterização preliminar “ótima” realizada às várias formulações baseadas em todas as resinas em estudo. Os resultados apresentados para cada formulação (#A a #P) podem corresponder ao resultado de várias formulações, preparadas de forma a otimizar características chave como o brilho, viscosidade e estabilidade.

Tabela 4.1 - Resultados obtidos na caracterização preliminar das formulações que integram todas as resinas consideradas neste estudo.

Característica		Produto concorrente	#A	#B	#C	#D	#E/F (2:1)	#G	#H/I (1:1)	#J	#K	#L	#M	#N	#O	#P
pH		9,0	8,9	8,9	-	8,7	8,5	8,9	8,6	8,6	8,4	8,0	9,1	8,9	8,7	8,1
Viscosidade Stormer, UK		112	100	103	-	102	100	103	100	90	95	96	78	90	100	109
Viscosidade cone-prato, P		1,6	0,8	0,8	-	0,7	0,8	1,3	0,9	1,0	0,7	1,3	0,8	0,8	0,7	0,9
Massa volúmica, g/cm ³		1,247	1,278	1,251	-	1,259	1,248	1,254	1,245	1,265	-	1,267	-	-	1,223	1,258
Brilho, UB	60°	20,5	35,0	30,0	-	44,2	36,9	40,4	40,4	23,0	-	68,8	16,0	43,3	41,5	41,7
	85°	46,2	56,6	74,6	-	80,0	56,1	65,8	68,2	56,1	-	92,0	55,3	53,6	62,0	82,7
Opacidade, %		87,9	96,3	95,9	-	94,8	94,2	94,0	95,8	96,6	-	95,0	95,1	95,5	93,3	95,7
I _w		86,0	88,5	86,6	-	88,3	86,9	83,7	87,2	88,2	-	85,4	84,4	88,4	88,3	87,2
I _y		1,7	1,3	1,8	-	1,0	2,1	2,8	1,6	1,0	-	1,9	1,1	1,1	0,8	1,4
Estabilidade acelerada ^a		-	OK	OK	NOK	OK	OK	OK	OK	OK	NOK	NOK	NOK	-	OK	OK

^a OK - não houve alterações significativas nas características avaliadas ao final dos 28 dias; NOK - houve alterações significativas nas características avaliadas ao final dos 28 dias

As formulações #C, #K, #L e #M apresentaram um comportamento indesejável no ensaio de estabilidade acelerada. A formulação #C apresentou floculação, isto é, regressão do grau de dispersão. Na formulação #K, verificou-se uma diminuição acentuada, cerca de 35 UK, do valor da viscosidade, enquanto nas formulações #L e #M houve um aumento superior a 65 % e 80 % relativamente à viscosidade inicial, respetivamente. Estes comportamentos devem-se provavelmente ao facto das dispersões não serem estáveis. Assim, tendo em conta os resultados obtidos para o ensaio de estabilidade acelerada, as formulações #C, #K, #L e #M foram eliminadas do estudo. No caso das formulações #L e #M, a constatação precoce do comportamento inadequado relativo à estabilidade, ditou que não fossem realizados ajustes ao brilho e à viscosidade.

Relativamente às restantes formulações, estas avançaram para a caracterização exaustiva sendo que os seus resultados de estabilidade acelerada estão apresentados no Apêndice A. Da análise da Tabela 4.1 é também possível verificar que o produto concorrente apresenta uma viscosidade *Stormer* superior às restantes formulações em estudo. Tendo em conta os resultados preliminares de estabilidade e o comportamento geral das tintas decorativas, considera-se como adequado que a viscosidade *Stormer* possa variar entre 90 UK e 110 UK. Quanto ao brilho, e como se pretende um produto acetinado, verifica-se que para todas as formulações que prosseguem para a caracterização exaustiva, o brilho a 60° é inferior a 60 UB, variando entre as 20 UB e as 45 UB e que para todos os casos o brilho a 85° é superior a 10 UB. Estes resultados asseguram que todas as formulações em estudo são classificadas como semi-brilhantes (acetinadas) quanto ao brilho [27]. O mesmo se verifica para o produto concorrente. Por fim, em relação à opacidade observa-se que todos os produtos em desenvolvimento apresentam um valor superior ao produto concorrente, isto é, uma opacidade superior a 87,9 %.

A caracterização exaustiva iniciou-se com os ensaios de aderência sobre diferentes substratos, com o ensaio de isolamento de manchas e com o ensaio de resistência à pegajosidade de uma película de tinta (*blocking*). O resultado da aderência pode ser considerado um resultado eliminatório, uma vez que, tal como referido anteriormente, esta é uma das características mais importantes do produto em desenvolvimento e é altamente influenciada pela resina utilizada na formulação. Relativamente ao ensaio de isolamento de manchas, sempre que os resultados se mostraram insatisfatórios, foi considerada a utilização de um aditivo para o bloqueamento de manchas. No ensaio de *blocking*, sempre que se obtiveram maus resultados, foram realizados testes com vista à otimização das formulações. Posto isto, na Tabela 4.2 são apresentados os resultados obtidos para estes ensaios.

Tabela 4.2 - Resultados obtidos para o ensaio de aderência, blocking e isolamento de manchas das formulações em estudo.

Característica			Produto concorrente	#A	#B	#D	#E/F (2:1)	#G	#H/I (1:1)	#J	#N	#O	#P
Aderência ^b	Ferro	24 horas	2	-	-	1	-	4	1	2	5	3	3
		7 dias	0	-	-	1	-	3	1	2	5	2	2
	Ferro galvanizado	24 horas	0	-	-	1	-	2	1	1	-	2	2
		7 dias	0	-	-	0	-	1	1	0	-	1	2
	Alumínio	24 horas	2	-	-	1	-	5	2	1	-	3	3
		7 dias	2	-	-	1	-	5	2	1	-	2	3
	Folha flandres	24 horas	3	-	-	3	-	4	2	4	-	5	4
		7 dias	3	-	-	2	-	3	2	3	-	4	4
	Cerâmica	24 horas	1	-	-	1	-	2	0	1	-	2	2
		7 dias	0	-	-	0	-	2	0	1	-	1	2
	Policloreto de vinilo	24 horas	Destaca	-	-	Destaca	-	Destaca	Não destaca	Destaca	-	Destaca	Não destaca
		7 dias	Destaca	-	-	Não destaca	-	Destaca	Não destaca	Destaca	-	Destaca	Não destaca
Blocking ^c	24 horas		2	5	5	4	5	2	2	3	-	4	1
	7 dias		2	5	5	4	5	2	2	2	-	4	1
Isolamento de manchas ^d			1,6	-	-	2,5	-	2,3	2,3	2,5	-	2,4	2,2

^b Escala de avaliação: 0 - sem perda de aderência; 1 - perda de aderência até 5 % da área; 2 - perda de aderência entre 5 % e 15 % da área; 3 - perda de aderência entre 15 % e 35 % da área; 4 - perda de aderência entre 35 % e 65 % da área; 5 - perda de aderência superior a 65 % da área

^c Escala de avaliação: 1 - não cola e não se ouve som durante a separação; 2 - cola ligeiramente e ouve-se um ligeiro som; 3 - cola moderadamente sem remoção de tinta e ouve-se um som elevado; 4 - alguma remoção de tinta; 5 - destacamento de tinta da carta

^d Escala de avaliação: 1 - existe migração acentuada da mancha; 2 - existe migração da mancha; 3 - não existe migração da mancha

A Tabela 4.2 mostra que as formulações #A, #B e #E/F apresentam mau comportamento no ensaio de *blocking*, tanto às 24 horas como aos 7 dias, uma vez que ocorre um destacamento grande de tinta da carta. Este comportamento está relacionado com a coalescência da película. Assim, procedeu-se à alteração da quantidade de coalescente e/ou à substituição dos coalescentes, uma vez que estes interferem na interdifusão das cadeias poliméricas durante o processo de coalescência [1]. Uma alternativa, caso este ensaio não resultasse, passava pela incorporação de ceras que modificam a superfície da película [1]. Esta modificação deve-se ao facto das ceras serem, no geral, incompatíveis com a resina levando a que este componente migre para a superfície da película de tinta, alterando-a [1]. Apesar destes ensaios, os resultados de *blocking* das formulações #A, #B e #E/F não foram melhorados, tendo sido eliminadas do estudo. A formulação #P foi a única a apresentar um desempenho superior ao produto concorrente, seguida das formulações #G e #H/I que têm um comportamento semelhante a este produto.

A formulação #N obteve um mau resultado na aderência ao ferro, apresentando uma perda de aderência superior a 65 % da área. Neste caso, observou-se destacamento completo da película de tinta do substrato. Considera-se o ferro um substrato de extrema importância a considerar na avaliação deste produto. Assim, devido a este resultado e, tendo em conta que esta é uma característica inerente à resina utilizada, a formulação #N foi eliminada do estudo. Relativamente às restantes formulações, verificou-se, de uma forma geral, piores resultados de aderência sobre folha flandres. Este desempenho deverá estar relacionado com a energia de superfície desta liga metálica. Como referido anteriormente, a energia de superfície do substrato deve ser maior que a do revestimento para que ocorra uma boa molhagem, o que leva a uma melhor aderência [16]. De entre todos os metais avaliados, as folhas flandres, revestidas por um filme contendo estanho, é o que apresenta menor energia de superfície [28][29]. De uma forma geral, a formulação #G é a que apresenta um desempenho menos positivo. Por outro lado, a formulação #D apresenta um desempenho superior ao produto concorrente.

Relativamente ao ensaio de isolamento de manchas, verifica-se que todos os produtos desenvolvidos apresentam uma capacidade bloqueadora de manchas superior à do produto concorrente. As formulações #D e #J são as que apresentam melhores resultados com uma média de 2,5. No Apêndice B encontra-se a classificação individual de cada formulação relativamente a todas as manchas em estudo.

Posto isto, as formulações #D, #G, #H/I, #J, #O e #P avançaram na caracterização exaustiva. No Apêndice C é apresentada uma tabela resumo com todos os valores obtidos em cada ensaio.

A temperatura mínima de formação de película (TMFP) foi determinada para o produto concorrente e para as formulações em estudo. Excetuando a formulação #O, em todos os produtos a TMFP obtida foi abaixo de 0 °C (temperatura mínima atingida pelo equipamento). Isto significa que acima desta temperatura todas as tintas apresentaram uma película seca homogênea e sem fissuração nem farinação. Quanto à formulação #O esta apresentou uma TMFP de 11 °C, tendo-se verificado fissuração abaixo desta temperatura. De modo a contornar este problema seria necessário proceder à otimização da formulação. A otimização passaria pela alteração das quantidades e/ou substituição do coalescente utilizado uma vez que este é o componente responsável pela redução da TMFP [1]. Esta otimização não foi realizada pois a caracterização exhaustiva do produto já se encontrava avançada quando se procedeu à determinação da TMFP.

Os resultados obtidos de dureza pendular Persoz são apresentados na Figura 4.1.

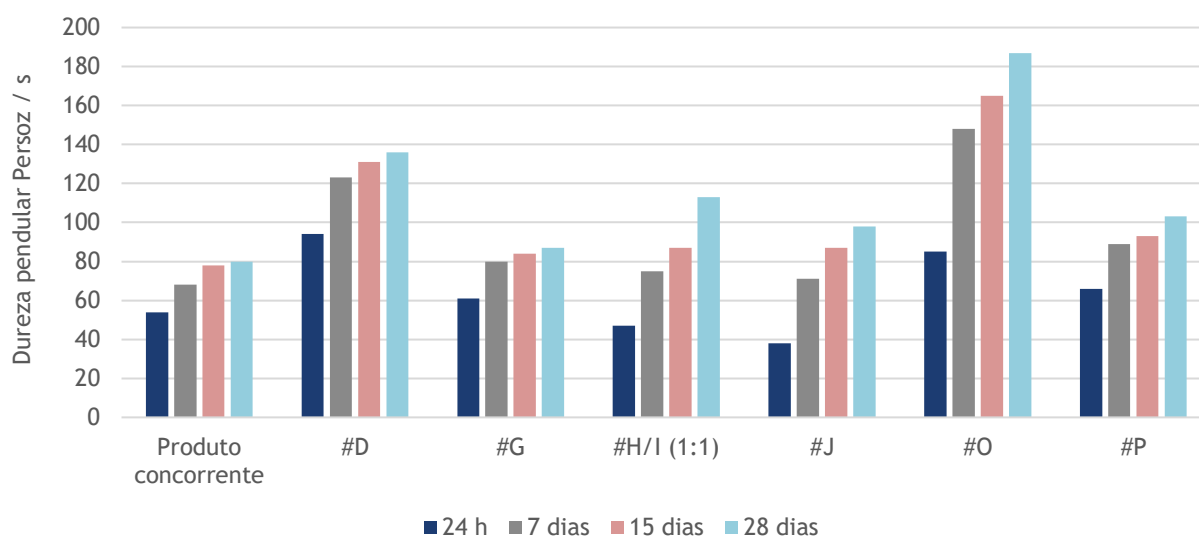


Figura 4.1 - Resultados de dureza pendular Persoz das formulações em estudo.

Na Figura 4.1, observa-se para todas as formulações em estudo um aumento da dureza com o tempo de secagem. Este comportamento deve-se ao facto de o processo de coalescência não ser imediato, evoluindo ao longo do tempo [1]. Para além dos coalescentes utilizados, a humidade e temperatura ambiente têm influência na evolução da dureza da película. O ensaio de dureza pendular decorre após secagem de 24 horas até aos 28 dias, a 23 °C e 50 % de humidade relativa. A formulação #O destaca-se uma vez que apresenta um nível de dureza pendular inicial muito superior, comparativamente às restantes resinas. Este valor quase que duplica após 7 dias de secagem. Nas restantes formulações, com exceção da formulação #D, verifica-se que apresentam valores de dureza semelhantes aos do produto concorrente, tanto para as 24 horas como para os 7 dias de secagem. Os valores obtidos de dureza pendular estão relacionados com a natureza química das resinas utilizadas na formulação dos produtos. É de notar que as formulações #D e #O são as que apresentam maiores valores de dureza pendular

e são os únicos produtos que utilizam resinas de natureza estireno-acrílica na sua formulação. O estireno tem uma temperatura de transição vítrea elevada (cerca de 100 °C) conferindo maior dureza à resina e, conseqüentemente, ao produto [30].

Os resultados obtidos no ensaio de dureza lápis são apresentados na Figura 4.2, segundo uma escala que varia entre o 9B - lápis mais macio e o 9H - lápis mais duro. O lápis F corresponde ao lápis de dureza média. O resultado deste ensaio corresponde à dureza máxima do lápis para o qual a película de tinta não é ferida.

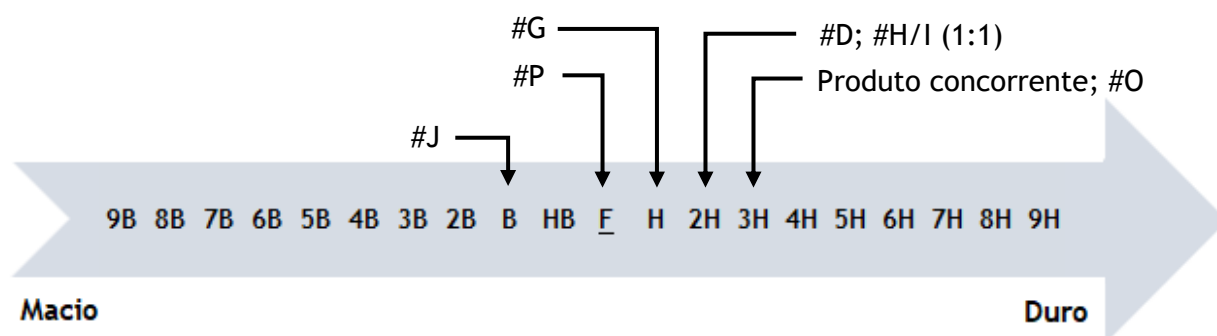


Figura 4.2 - Resultados de dureza lápis das formulações em estudo.

Através da Figura 4.2, observa-se que as durezas lápis obtidas variam na escala entre o F e o 3H. O produto em desenvolvimento que apresentou maior dureza lápis, resultado de 3H, corresponde à formulação #O. O produto concorrente apresenta uma dureza lápis igual a este produto. No entanto os restantes produtos em desenvolvimento, com exceção da formulação #J, apresentam resultados de dureza lápis próximos. Este comportamento era esperado uma vez que as durezas pendulares destes produtos são próximas.

De seguida, na Figura 4.3 são apresentados os resultados obtidos para o ensaio de resistência à riscagem. Os resultados correspondem à força mínima exercida pela agulha que fere o substrato.

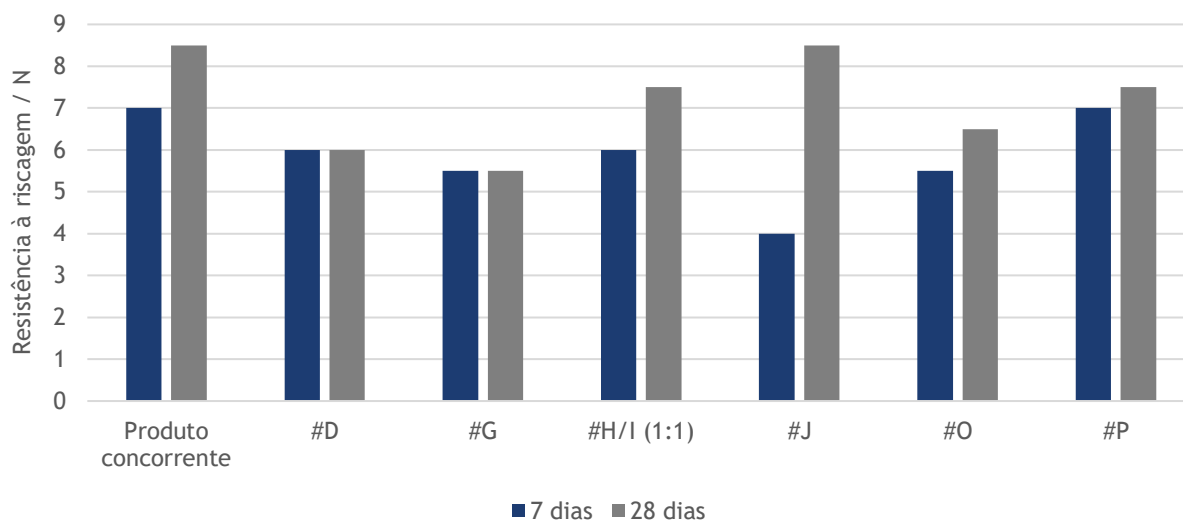


Figura 4.3 - Resultados obtidos de resistência à riscagem para as formulações em estudo.

Os resultados de resistência à riscagem mostram um comportamento semelhante aos de dureza pendular no que toca ao aumento da resistência à riscagem com o tempo. O aumento da dureza da película dificulta a sua riscagem. A formulação #J é a que apresenta uma resistência à riscagem mais baixa aos 7 dias, com um valor de 4 N. Simultaneamente, esta formulação é a que apresenta menor valor de dureza pendular.

Os resultados do ensaio de resistência ao choque com impacto direto são apresentados na Figura 4.4 para os 7 dias e 28 dias de secagem da película de tinta. O resultado corresponde à massa com indentador mínima que causa fissuração na película de tinta e, consequentemente, dá-nos indicação da flexibilidade da película.

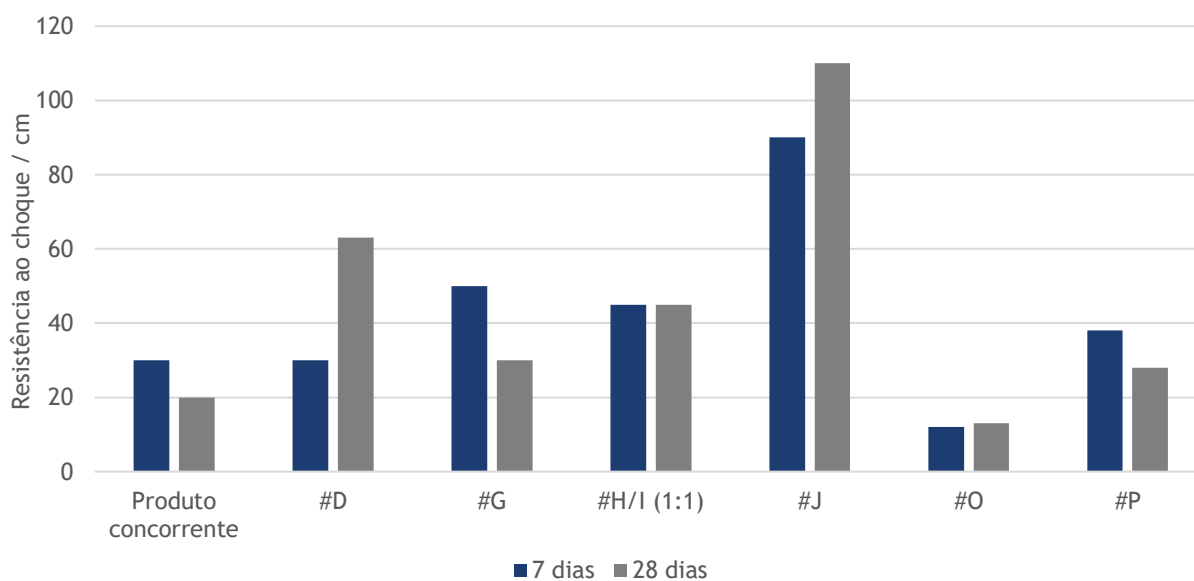


Figura 4.4 - Resultados obtidos de resistência ao choque para as formulações em estudo.

Na Figura 4.4, observa-se que a resistência ao choque, no geral, diminui ligeiramente com o tempo de secagem. Isto deve-se ao facto de a película de tinta ao secar tornar-se mais dura (Figura 4.1) e, conseqüentemente, menos flexível, facilitando o aparecimento de fissuras quando alvo de deformação mecânica. Destaca-se a formulação #J pela sua elevada resistência ao choque. Este resultado era esperado uma vez que esta formulação é a que apresenta menor dureza pendular, ou seja, maior flexibilidade. Pelo contrário, para a formulação #O obteve-se uma baixa resistência ao choque por consequência do seu elevado valor de dureza pendular. Todos os produtos em desenvolvimento, exceto a formulação #O, apresentam uma resistência ao choque superior à do produto concorrente.

De modo a avaliar a resistência ao manchamento da película de tinta, realizaram-se ensaios de resistência às cinzas, à água líquida e à amónia. Os resultados do ensaio de resistência às cinzas são apresentados através da diferença de cor, ΔE , entre uma zona da película de tinta que não foi sujeita ao contacto com as cinzas e uma zona que esteve em contacto com as cinzas durante 15 minutos, após lavagem da película com água. Os valores obtidos encontram-se na Figura 4.5.

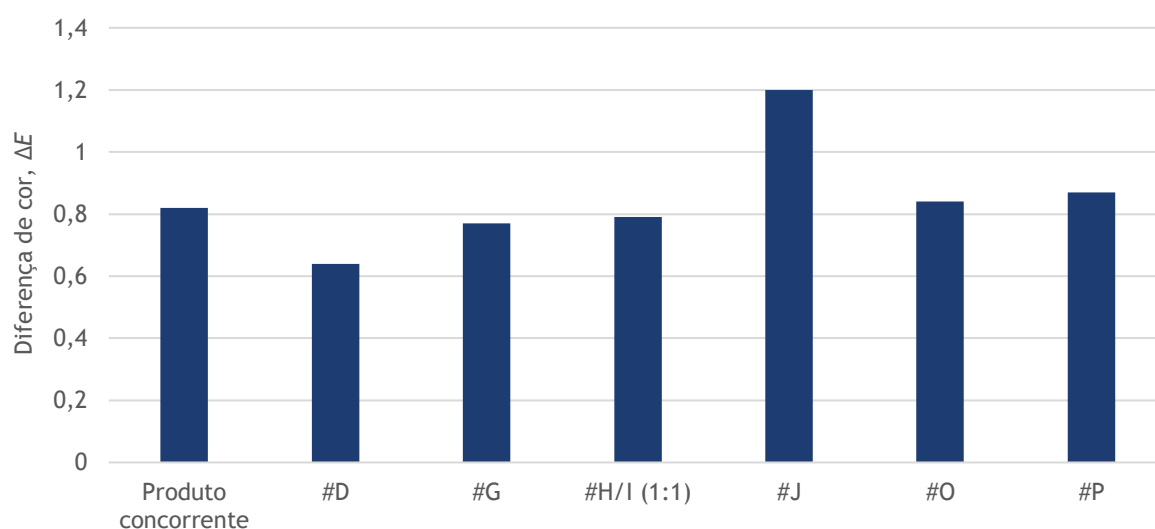


Figura 4.5 - Resultados obtidos de diferença de cor, ΔE , após lavagem com água da película de tinta para as formulações em estudo.

Pela Figura 4.5 observa-se que a formulação #J apresenta uma diferença de cor superior às restantes formulações, com uma diferença de cor de 1,2.

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados obtidos para a resistência à água líquida e a uma solução aquosa de amónia. Os resultados correspondem ao tempo (no máximo o ensaio decorre durante 10 minutos) para o qual se verifica o aparecimento de empolamento ou enrugamento na película.

Tabela 4.3 - Resultados obtidos no ensaio de resistência à água líquida e à amônia para as formulações em estudo.

Característica	Produto concorrente	#D	#G	#H/I (1:1)	#J	#O	#P
Resistência à água líquida ^e	10 S	10	10 S	10 S	10 S	10	10 S
Resistência à amônia ^e	10	10	10 S	10 S	10	4 R	10 R

^e Escala de avaliação: 0 a 10 minutos seguido do sufixo R - recupera o aspeto original ou S - apresenta amolecimento

Na Tabela 4.3 observa-se que a formulação #O foi a única formulação que apresentou empolamento da película de tinta, quando em contacto com a solução aquosa de amônia. No entanto, há recuperação da película de tinta após secagem. Os restantes produtos atingiram os 10 minutos de ensaio, ou seja, a película de tinta não apresentou empolamento e/ou enrugamento quando em contacto com o líquido em avaliação. Assim, conclui-se que tanto o produto concorrente como todas as formulações em estudo, exceto a formulação #O, apresentam boa resistência química à água e à amônia. A resina utilizada em cada formulação influencia diretamente a sua resistência química [1].

Tendo em conta a possível aplicação do produto em desenvolvimento em exterior, na Tabela 4.4, apresentam-se os resultados relativos aos ensaios de *surfactant leaching* e de *snail trails*. Não são apresentados os resultados referentes às formulações #D, #J e #O devido à limitação de tempo para a execução dos ensaios.

Tabela 4.4 - Resultados obtidos no ensaio de *surfactant leaching* e de *snail trails* para formulações em estudo.

Característica		Produto concorrente	#G	#H/I (1:1)	#P
<i>Surfactant leaching</i> ^f	4h / 24h / 3 dias	0 / 0 / 0	1 / 1 / 1	1 / 1 / 1	1 / 1 / 1
<i>Snail trails</i> ^g	4h / 24h	2 / 2	2 / 2	2 / 2	2 / 2
	3 dias / 7 dias	2 / 2	2 / 2	2 / 2	2 / 2

^f Escala de avaliação: 0 - sem alteração; 1 - manchamento ligeiro ou pequenas marcas de brilho; 2 - manchamento severo ou marcas de brilho evidentes

^g Escala de avaliação: 0 - nota-se manchamento de cor; 1 - o manchamento de cor é pouco perceptível; 2 - não se nota manchamento de cor

Através dos resultados apresentados na Tabela 4.4, observa-se que tanto no ensaio de *surfactant leaching* como no ensaio de *snail trails* não houve alterações significativas da película de tinta. Assim, pode-se concluir que tanto as formulações desenvolvidas como o produto concorrente apresentam resistência à lixiviação de tensioativos e resistência ao manchamento por contacto contínuo com água. Tal como no ensaio de resistência à água

líquida, verifica-se que todas as formulações apresentam boa resistência ao contacto superficial com a água.

De modo a prever o comportamento dos produtos quando aplicados a espessuras elevadas, foram realizados os ensaios de resistência à fissuração a espessuras elevadas (bloco metálico do tipo *meier*) e a resistência à fissuração *mudcracking*. Os resultados destes ensaios são apresentados nas Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultados obtidos no ensaio de resistência à fissuração a espessuras elevadas e à fissuração mudcracking para as formulações em estudo.

Característica	Produto concorrente	#D	#G	#H/I (1:1)	#J	#O	#P
Resistência a espessuras elevadas, μm	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000
Fissuração <i>mudcracking</i> ^h	5	5	4	5	4	1	5

^h Escala de avaliação: 1 - fissuras visíveis a olho nu; 2 - fissuras dificilmente visíveis a olho nu; 3 - fissuração apenas visível à lupa; 4 - película enrugada mas isenta de fissuração; 5 - película isenta de fissuração e enrugamento

Na avaliação da resistência a espessuras elevadas, nenhum dos produtos avaliados apresentou fissuração até aos 2000 μm de espessura húmida aplicada (valor máximo dos blocos *meier*). Esta é uma indicação de que o processo de coalescência decorre sem grande formação de tensão na película, podendo ser um indicativo da correta utilização dos coalescentes [11]. Além disso, com um PVC relativamente baixo, um comportamento negativo não seria expectável [11]. Por outro lado, o ensaio de fissuração *mudcracking* procede de igual forma a aplicação a espessuras elevadas, porém com secagem a baixas temperaturas, simulando condições práticas mais críticas. Observou-se, pelos resultados da Tabela 4.4, que a formulação #O apresentou fissuração enquanto as restantes formulações apresentaram um comportamento satisfatório e semelhante ao produto concorrente. Este comportamento é concordante com os resultados da determinação da TMFP. É importante voltar a referir que a determinação da TMFP deveria ter sido um dos ensaios iniciais a ser realizado na caracterização exaustiva, pois poderia ter sido possível otimizar este problema.

O rendimento a 98 % indica a área que é possível aplicar com um litro de produto para uma opacidade seca de 98 %. Assim, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.6.

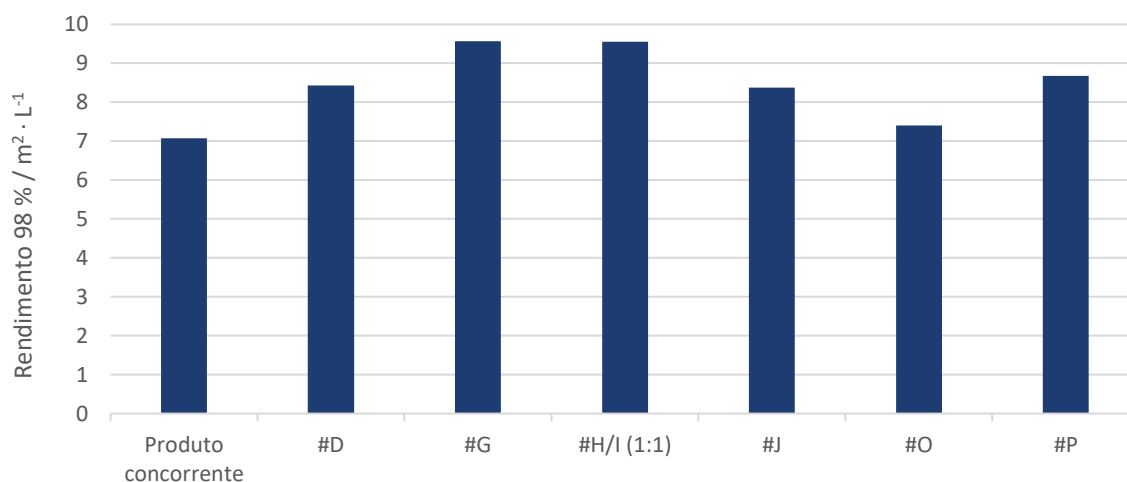


Figura 4.6 - Resultados obtidos de rendimento a 98 % para as formulações em estudo.

Com base na Figura 4.6, verifica-se que os rendimentos obtidos para os produtos em desenvolvimento são significativamente maiores que o rendimento do produto concorrente. Este resultado era esperado pois a opacidade dos produtos em desenvolvimento é significativamente maior que a do produto concorrente. A formulação #O é, dos produtos desenvolvidos, a que tem menor rendimento, uma vez que, pela Tabela 4.1, se verifica que é o produto com menor opacidade. O valor do rendimento a 98 % permite concluir que um litro de tinta do produto concorrente consegue pintar apenas uma área de 7,1 m² enquanto os rendimentos obtidos para as formulações em estudo são superiores a 7,4 m²/L.

Para além do ensaio do isolamento de manchas (resultados apresentados anteriormente, na fase inicial da caracterização exaustiva) foi avaliado o poder isolante à nicotina. Os resultados estão apresentados na Figura 4.7.

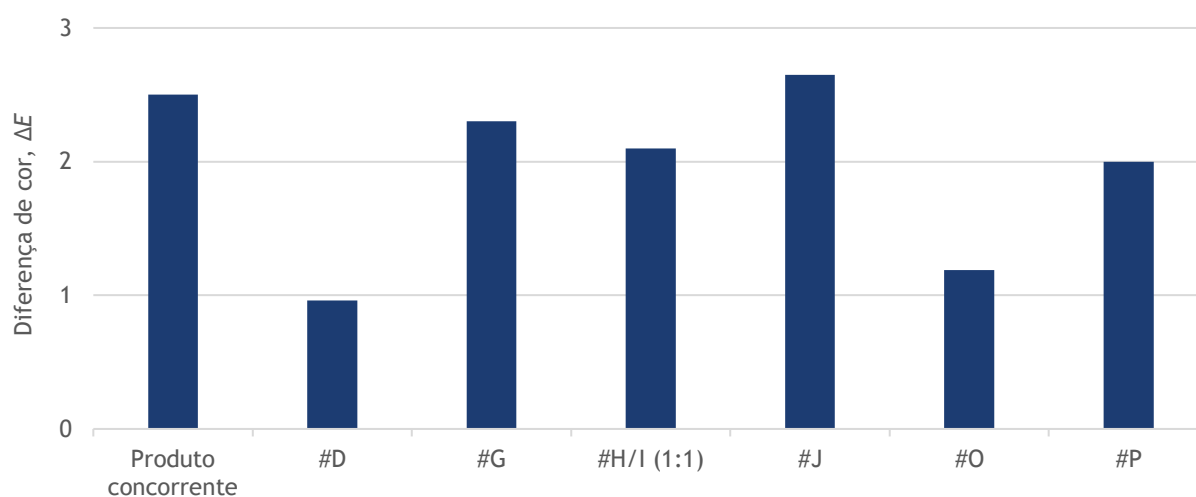


Figura 4.7 - Resultados obtidos de diferença de cor, ΔE, entre uma carta sem e com solução de nicotina para as formulações em estudo.

Relativamente ao poder isolante à nicotina, pela Figura 4.7, verifica-se que tanto a formulação #J como o produto concorrente apresentam o pior desempenho. A formulação #D apresenta o maior poder isolante à nicotina uma vez que apresenta o menor valor de diferença de cor.

A resistência ao manchamento por taninos é outra das características essenciais deste produto, determinada através da diferença de cor, ΔE , antes e depois da exposição de um provete de madeira, aplicado com o produto em ensaio a condições críticas de humidade e temperatura (temperatura de 30 °C e a uma humidade relativa de 85 %). Os resultados de diferença de cor obtidos estão apresentados na Figura 4.8.

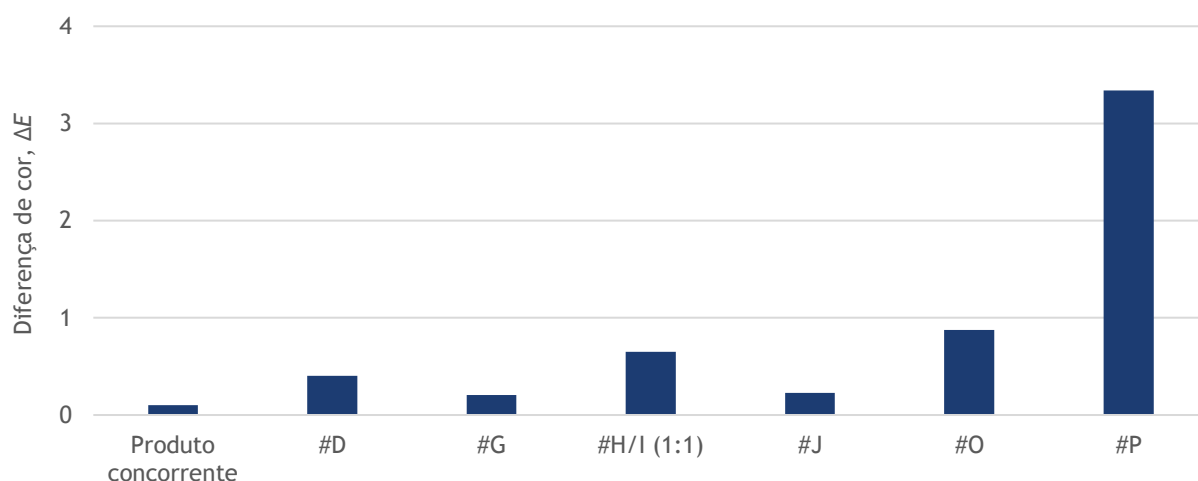
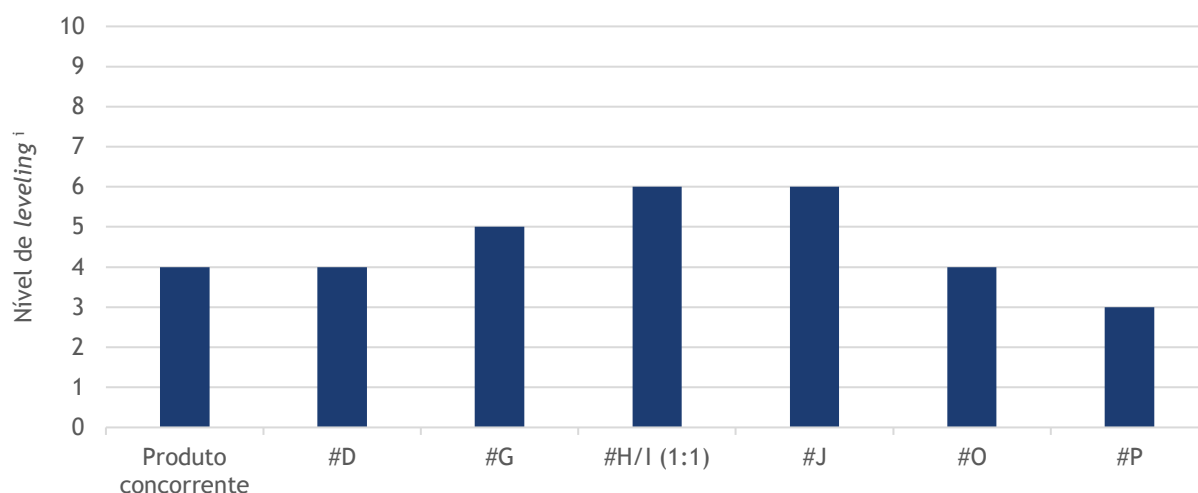


Figura 4.8 - Resultados obtidos de diferença de cor, ΔE , entre o antes e o depois do provete ser submetido à câmara climática para as resinas em estudo.

Pela Figura 4.8 destaca-se pela negativa o comportamento da formulação #P, uma vez que apresenta uma diferença de cor superior a 3. Este resultado mostra que este produto não possui resistência ao bloqueamento por taninos. Ao mesmo tempo, a formulação #P foi a que apresentou resultado menos positivo no isolamento de manchas, comparativamente aos restantes produtos em desenvolvimento. Verifica-se que o produto concorrente é o produto que apresenta uma diferença de cor mais baixa, seguido das formulações #G e #J. Estes produtos apresentam diferenças de cor inferiores a 0,2. No geral, o desempenho das restantes formulações é positivo, apresentando valores de diferença de cor abaixo de 1,0 e, por isso, pouco significativos [31].

Por fim, foram realizados ensaios que avaliam o comportamento reológico do produto: *leveling*, escorridos e determinação da curva de viscosidade.

Os resultados de *leveling* estão apresentados na Figura 4.9.



ⁱ Escala de avaliação: 0 e 10, em que 10 corresponde a um nivelamento perfeito

Figura 4.9 - Resultados obtidos do nível de leveling para as formulações em estudo.

Na Figura 4.9 observa-se que as formulações #J e #H/I são as que apresentam maior nível de *leveling*, nível 6. Para além destas formulações, a formulação #G também apresenta um nível de *leveling* superior ao do produto concorrente. Por outro lado, a formulação com um nível de *leveling* mais baixo é a formulação #P, nível 3. Este último resultado pode indicar que certas marcas, tais como marcas da aplicação à trincha, podem não ser uniformizadas durante a aplicação do produto.

Na Figura 4.10 estão apresentados os resultados obtidos para o ensaio dos escorridos.

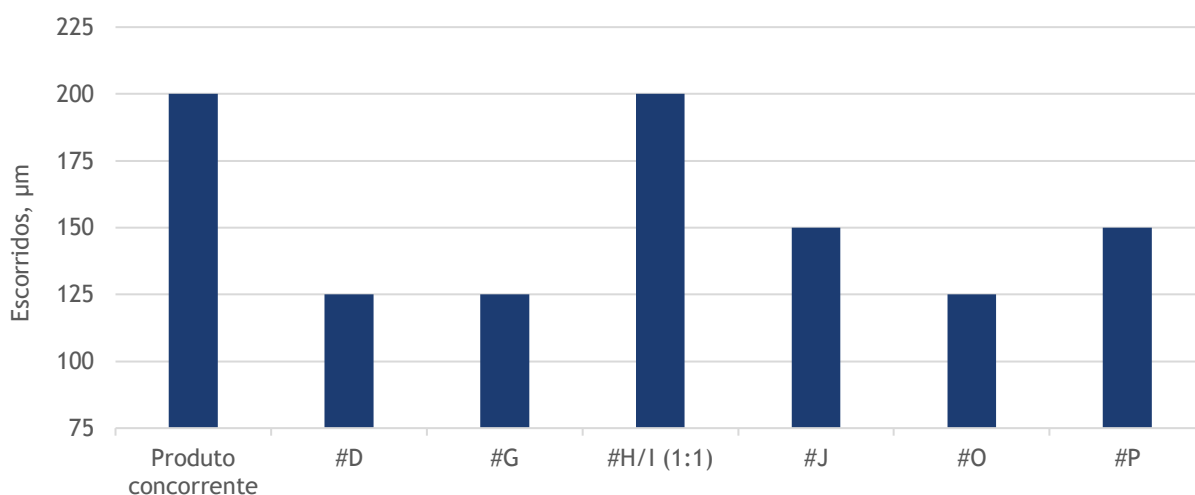


Figura 4.10 - Resultados obtidos de escorridos para as formulações em estudo.

Pela Figura 4.10, é possível observar que as formulações #D, #G e #O apresentam escorridos a partir dos 125 µm. Tanto o produto concorrente como a formulação #H/I apresentam o melhor resultado de escorridos, isto é, apresentam apenas escorridos a partir dos 200 µm.

Tanto o ensaio de *leveling* como o ensaio de escorridos dão uma indicação do comportamento dos produtos na aplicação prática. Por um lado, o *leveling* permite prever o nivelamento da película de tinta e, por outro, os escorridos dão uma ideia da espessura máxima aplicável sem que se verifique este defeito. Em ambos os casos, nivelamento da película ou formação de escorridos, o processo decorre a baixas taxas de corte. O reograma, apresentado na Figura 4.11, permite observar o comportamento da viscosidade com o aumento da taxa de corte.

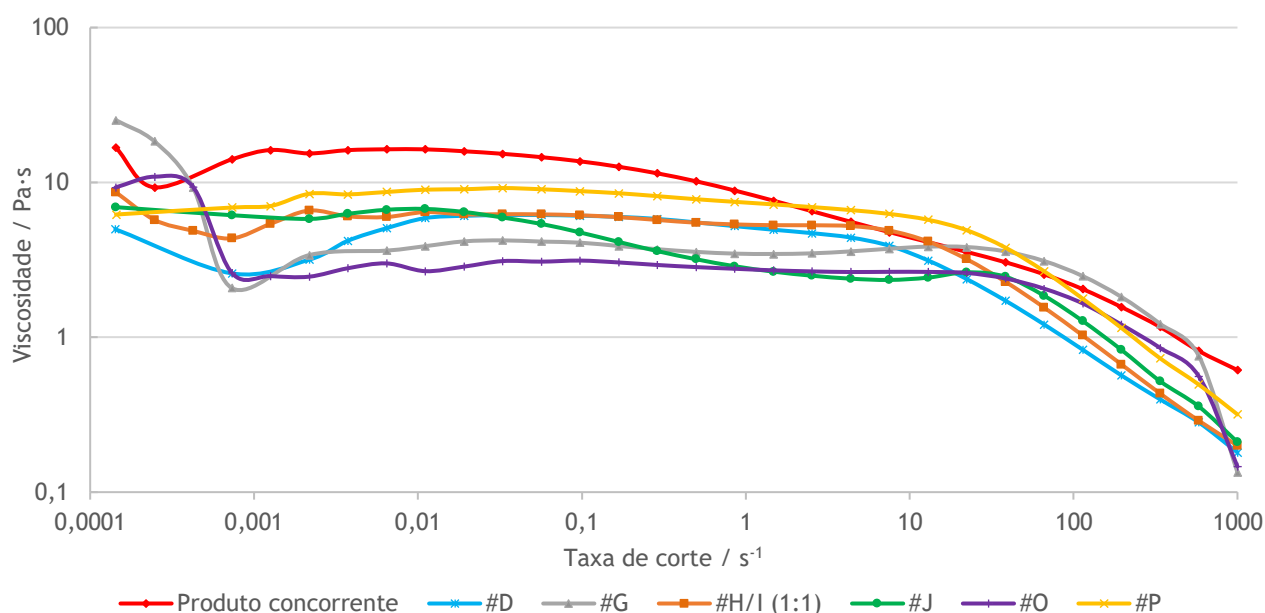


Figura 4.11 - Resultados obtidos da curva de viscosidade para as formulações em estudo.

A Figura 4.11 mostra que o comportamento reológico dos produtos em estudo é semelhante. As formulações #D, #G e #O são as que apresentam menor valor de viscosidade na zona das baixas taxas de corte. Simultaneamente, estas formulações são as que apresentam escorridos a partir dos 125 μm de espessura de película húmida, correspondendo ao valor mais baixo obtido.

De modo a compreender o comportamento dos produtos durante a sua aplicação prática, procedeu-se à aplicação e à avaliação da tinta quando aplicada a rolo e à trincha sobre faia, com pistola convencional sobre folha flandres e a rolo sobre placa de gesso cartonado. Os resultados obtidos relativos à aplicabilidade e ao aspeto de película para a aplicação prática dos diferentes produtos em estudo sobre diferentes substratos estão presentes na Tabela 4.6.

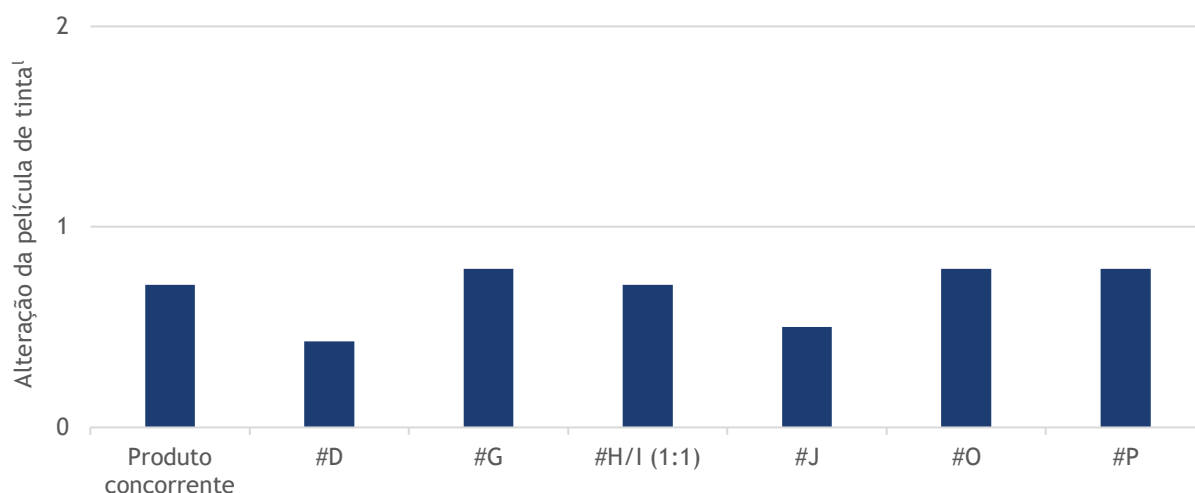
Tabela 4.6 - Resultados obtidos da aplicação prática da tinta dos produtos em estudo.

Característica avaliada ^j			Produto concorrente	#D	#G	#H/I (1:1)	#J	#O	#P
Aplicação a rolo e à trincha sobre faia	Aplicabilidade	Rolo	4	4	5	4	4	4	4
		Trincha	4	4	5	4	4	4	4
	Aspetto de película	Rolo	3	3	4	4	4	3	3
		Trincha	4	2	3	3	3	3	4
Aplicação com pistola convencional sobre folha flandres	Aplicabilidade		4	4	4	4	4	4	4
	Aspetto de película		4	4	4	4	4	4	4
Aplicação a rolo sobre placa de gesso cartonado	Aplicabilidade		4	4	4	4	4	4	4
	Aspetto de película		3	4	3	3	4	3	4

^j Escala de avaliação: 1 - mau; 2 - medíocre; 3 - satisfatório; 4 - bom; 5 - excelente

Relativamente à aplicação a rolo e à trincha sobre faia e no que diz respeito à aplicabilidade verificou-se que todos os produtos obtiveram boa classificação, destacando-se a formulação #G com excelente desempenho. Relativamente ao aspeto de película, no geral, a aplicação à trincha é classificada com um valor inferior comparativamente ao rolo. É possível ter uma ideia prévia deste comportamento pelo ensaio de *leveling*. Na aplicação prática sobre folha flandres com pistola convencional, todas as formulações obtiveram boa classificação na aplicabilidade e no aspeto de película final. Por fim, relativamente à aplicação a rolo sobre placa de gesso cartonado e tendo em consideração as características avaliadas, tanto aplicabilidade como aspeto de película, destacaram-se as formulações #D, #J e #P com bom desempenho.

Finalmente são apresentados os resultados relativos às resistências ao manchamento e ao polimento prático, Figura 4.12 e 4.13, respetivamente.



¹ Escala de avaliação: 0 - sem alteração; 1 - alteração de película moderada; 2 - alteração muito profunda

Figura 4.12 - Resultados obtidos do ensaio da resistência ao manchamento prático das formulações em estudo.

Pela Figura 4.12 verifica-se que todos os produtos em estudo apresentam uma alteração da película de tinta, após o contacto com diversas manchas, pouco significativa. De entre todos os produtos em estudo as formulações #D e #J foram as que apresentaram melhor desempenho.

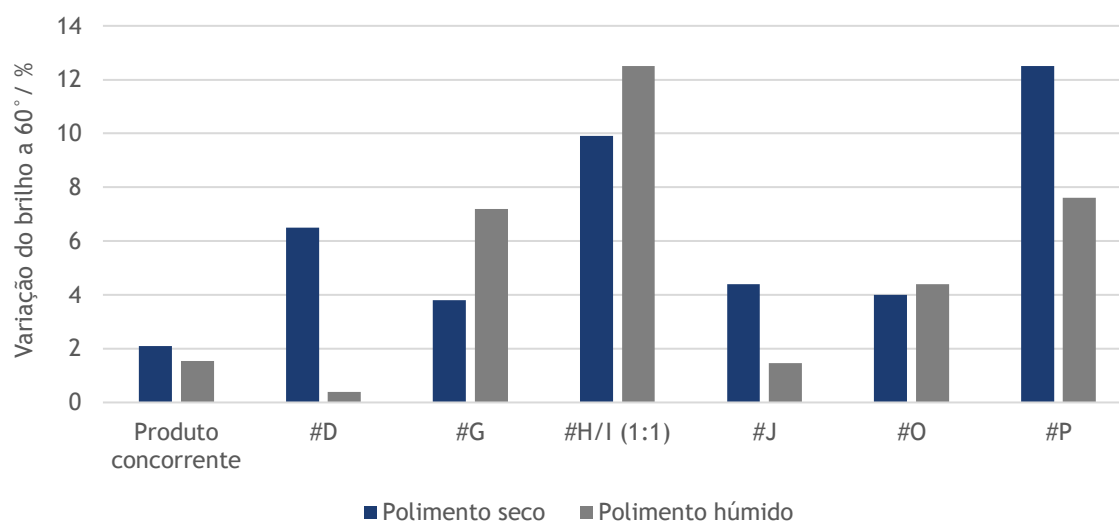


Figura 4.13 - Resultados obtidos do ensaio da resistência ao polimento prático das formulações em estudo.

Com base na Figura 4.13, verifica-se que o produto concorrente foi o produto que apresentou menor variação do brilho a 60°, cerca de 2 %. Por outro lado, as formulações #H/I e #P apresentam variações de brilho superiores a 7 %. Apesar das variações destas formulações serem significativamente superiores às variações dos restantes produtos, esta alteração não é detetável a olho nu na placa de gesso cartonado.

Posto isto, e depois de analisados todos os resultados obtidos, procedeu-se à realização de uma tabela resumo, com as principais características, de modo a avaliar quais as formulações

que apresentaram melhor desempenho geral. De forma a tornar mais evidente o desempenho dos produtos desenvolvidos comparativamente ao produto concorrente e obter uma avaliação quantitativa, procedeu-se à classificação de cada característica tendo em conta uma escala que varia desde 0 - desempenho inferior ao produto concorrente a 2 - desempenho superior ao produto concorrente. Foi ainda atribuído um peso diferente a cada uma das características tendo em conta a sua importância. Assim, é atribuído maior peso a características chave, como a aderência, o isolamento de manchas, o *blocking*, o poder isolante à nicotina e a resistência ao manchamento por taninos, uma vez que são características fundamentais para o produto a desenvolver. Posto isto, a pontuação final das formulações desenvolvidas irá variar entre 0 e 200 em que 100 é o valor de referência e corresponde ao produto concorrente. Tal como foi referido, existem ensaios onde apenas se realizou o primeiro momento de avaliação. Na tabela resumo foram apenas considerados os resultados que permitem a comparação de todas as formulações. A tabela resumo é apresentada na Tabela 4.7.

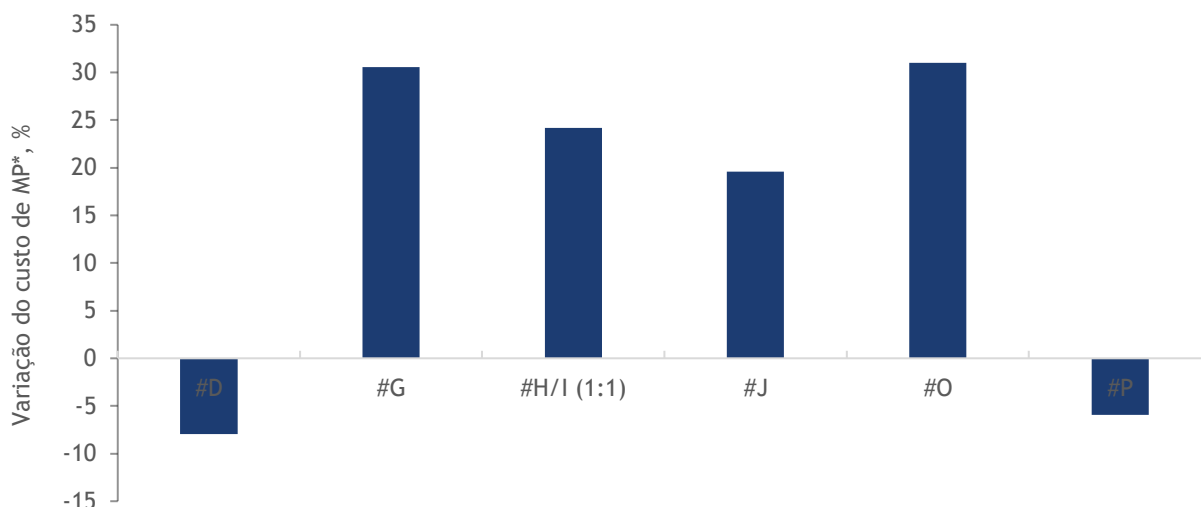
Pela Tabela 4.7 verifica-se que as formulações #D, #H/I e #J são as que apresentam um desempenho global superior ao desempenho do produto concorrente, com uma pontuação de 114, 117 e 113, respetivamente. A formulação #O apresentou um desempenho inferior ao produto concorrente com uma pontuação de 71.

Tabela 4.7 - Tabela resumo do desempenho dos produtos em desenvolvimento comparativamente ao desempenho do produto concorrente.

Característica ^m	Peso (%)	Produto concorrente	#D	#G	#H/I (1:1)	#J	#O	#P
Aderência	6,9	1	2	0	1	1	0	0
<i>Blocking</i>	6,9	1	0	1	1	1	0	2
Isolamento de manchas	6,9	1	2	2	2	2	2	2
Dureza pendular Persoz	3,4	1	2	1	1	0	1	2
Resistência à riscagem	3,4	1	1	0	1	0	0	1
Resistência ao choque	3,4	1	1	2	2	2	0	1
Resistência às cinzas	2,6	1	2	1	1	0	1	0
Resistência à água líquida	4,3	1	1	1	1	1	1	1
Resistência à amónia	4,3	1	1	1	1	1	0	1
Resistência à fissuração a espessuras elevadas	4,3	1	0	1	2	2	0	2
Fissuração <i>mudcracking</i>	4,3	1	1	0	1	0	0	1
Rendimento 98 %	2,6	1	2	2	2	2	1	2
Poder isolante à nicotina	6,9	1	2	1	1	1	2	1
Resistência ao manchamento por taninos	6,9	1	1	1	1	1	1	0
<i>Leveling</i>	4,3	1	1	2	2	2	1	0
Escorridos	4,3	1	0	0	1	0	0	0
Aplicação prática a rolo e à trincha sobre faia	5,2	1	0	2	1	1	0	1
Aplicação prática com pistola convencional sobre folha flandres	5,2	1	1	1	1	1	1	1
Aplicação prática a rolo sobre gesso cartonado	5,2	1	2	1	1	2	1	2
Resistência ao polimento prático	4,3	1	0	0	0	1	1	0
Resistência ao manchamento prático	4,3	1	2	1	1	2	1	1
Pontuação total		100	114	99	117	113	71	100

^m Escala de avaliação: 0 - desempenho inferior ao produto concorrente; 1 - desempenho semelhante ao produto concorrente; 2 - desempenho superior ao produto concorrente

Após a determinação das formulações que mostraram melhor potencial, foi avaliado o custo das formulações. Neste estudo o custo das formulações consistiu na determinação da variação do custo de matérias-primas (MP) de cada uma das formulações desenvolvidas relativamente a um esmalte aquoso convencional. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.14.



* Variação do custo de matérias-primas (€/L) de cada uma das formulações desenvolvidas relativamente a um esmalte aquoso convencional

Figura 4.14 - Variação do custo de matérias-primas de cada formulação desenvolvida relativamente a um esmalte aquoso convencional.

Tendo em consideração as formulações que mostraram melhor desempenho face ao produto concorrente e a variação de custo de matérias-primas apresentada na Figura 4.14, conclui-se que a formulação que apresenta maior potencial para o esmalte pretendido é a formulação #D.

5 Conclusões

A presente dissertação teve como objetivo o desenvolvimento de um esmalte aquoso multifuncional que funcionasse como primário e como acabamento. Pretendia-se que o produto tivesse boa aderência a diferentes substratos, propriedades anticorrosivas e propriedades bloqueadoras de manchas. De modo a atingir o objetivo, foram avaliadas diferentes resinas, uma vez que estas são as responsáveis pela maioria das propriedades do produto final. Assim, avaliaram-se dezasseis resinas potencialmente capazes de atingir o desempenho pretendido. Simultaneamente, foi feita uma comparação de desempenho com um produto existente no mercado com características semelhantes às que se pretendem, de modo a avaliar o desempenho dos produtos em desenvolvimento.

Na caracterização preliminar foram eliminadas do estudo as formulações #C, #K, #L e #M devido a problemas de estabilidade. As formulações que avançaram na caracterização foram submetidas à caracterização exaustiva sendo que as formulações #A, #B e #E/F foram eliminadas do estudo uma vez que, mesmo após otimização do tempo de secagem, não mostraram melhorias no seu desempenho. O desempenho das restantes formulações nos diferentes ensaios realizados foi avaliado numa escala que varia de 0 a 200 sendo que o valor de referência é 100 e corresponde ao produto da concorrência. Assim, as formulações que mostraram melhor desempenho foram as formulações #D, #H/I e #J com um desempenho, respetivamente, 14 %, 17 % e 13 % superior à referência, de acordo com a escala estabelecida. A formulação #O, de forma geral, apresentou desempenho 29 % inferior à referência. Quanto às restantes formulações, estas apresentam um desempenho próximo ao da referência.

De entre as formulações com melhor desempenho e considerando a variação do custo de matérias-primas das formulações desenvolvidas relativamente ao custo de um esmalte aquoso convencional, conclui-se que formulação #D representa uma boa opção para se atingir o objetivo pretendido. Contudo, é importante terminar os ensaios de envelhecimento acelerado que, devido à limitação de tempo, não puderam ser realizados e, caso necessário proceder a otimizações nas formulações dos esmaltes que mostraram potencial.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo da presente dissertação foi a pesquisa de novas tecnologias, neste caso resinas, para o desenvolvimento de um esmalte aquoso multifuncional. Pretendia-se que o esmalte possuísse bom comportamento em termos de aderência, de propriedades bloqueadoras de manchas e de propriedades anticorrosivas. Para além do desenvolvimento do novo produto foi realizado um estudo comparativo com um produto concorrente existente no mercado. Posto isto, os objetivos propostos foram atingidos uma vez que esta dissertação permitiu encontrar resinas com potencial para o produto que se pretendia.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

O tema proposto para esta dissertação consiste num produto inovador uma vez que a empresa CIN não possui nenhum produto único com as características pretendidas. Neste estudo, a principal limitação foi o tempo disponível para o desenvolvimento do produto. Caso contrário, poderia ter sido possível proceder à otimização de certas formulações que foram eliminadas do estudo, principalmente no que diz respeito às formulações que foram eliminadas devido ao mau comportamento no ensaio de resistência à pegajosidade (*blocking*). Como referido anteriormente, pretendia-se que o esmalte tivesse propriedades anticorrosivas e, devido à limitação de tempo, não foi possível realizar ensaios de envelhecimento acelerado de modo a determinar a categoria de corrosividade dos produtos.

Assim, no futuro é essencial terminar todos os ensaios que constituem o protocolo de avaliação, nomeadamente os ensaios de resistência ao polimento e de envelhecimento acelerado.

6.3 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido no decorrer da presente dissertação permitiu identificar resinas que permitem o desenvolvimento de um esmalte aquoso multifuncional.

A nível pessoal foi possível, com este projeto, adquirir não só conhecimentos sobre a formulação e caracterização de tintas como contactar com várias metodologias e equipamentos utilizados na indústria das tintas.

7 Referências

- [1] V. Mannari and C. J. Patel, *Understanding Coatings Raw Materials*. Alemanha: Vincentz, 2019.
- [2] G. Monaghan and A. Pinnix, “Cationic Stain Blocking Primer Technology,” *Am. Coatings Assoc.*, 2019.
- [3] “All About Tannin in Wood.” <https://www.englishwoodlandstimmer.co.uk/talk-tannin-oak-chestnut-cladding-beam/> (acedido a 15 de junho de 2021).
- [4] Zaki Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- [5] SpecialChem, “Corrosion Inhibitors for Coatings: Main Types & Selection Tips,” *SpecialChem*, 2020.
- [6] “Tintas CIN.” <https://cin.com/corporate/pt/> (acedido a 12 de junho de 2021).
- [7] F. Oliveira, *Metodologia de Formulação de Tintas*. 2013.
- [8] H.-J. Streitberger and A. Goldschmidt, *BASF Handbook Basics of Coating Technology*. Alemanha: Vincentz, 2019.
- [9] R. Lambourne and T. A. Strivens, *Paint and Surface Coatings*, 2nd ed. Inglaterra: Woodhead Publishing Ltd, 1999.
- [10] B. Müller and U. Poth, *Coatings Formulation*, 2nd ed. Alemanha: Vincentz, 2012.
- [11] H. Dorr and D. F. Holzinger, *Kronos: Titanium Dioxide in Emulsion Paints*. Alemanha: Kronos International, Inc., 1990.
- [12] J. Beetsma, “Pigment Volume Concentration - Part 1,” *Prospector*, p. 5, 2020.
- [13] Hamilton, “The importance of primer when painting.” <https://www.hamiltondecoratingtools.co.uk/knowledge-room/guides/the-importance-of-primer-when-painting/75> (acedido a 12 de abril de, 2021).
- [14] J. M. Gruver and P. Doll, “Waterborne primers providing the base for exceptional topcoat performance,” *PCI-Paint Coatings Ind.*, p. 14, 2018.
- [15] “Whiteness and Yellowness Indices in a SpectroEye.” https://www.xrite.com/service-support/whiteness_and_yellowness_indices_in_a_spectroeye (acedido a 20 de maio de 2021).
- [16] T. H. Kim, “Bonding,” *CIRP Encycl. Prod. Eng.*, 2014.

- [17] SpecialChem, “Adhesion in Paints and Coatings,” *Univers. Sel. Source Coatings Ingredients*, p. 10, 2020.
- [18] E. Spooner, “A guide to Surface Energy,” *Ossila*, 2021.
- [19] A. J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives*. Chapman & Hall, 1987.
- [20] F. Markoulidis, “A Review on the Science of Adhesion and Characterisation Techniques,” *ResearchGate*, p. 22, 2009.
- [21] Imerys, “Stainblocking & Barrier properties.” <https://www.imerys-performance-minerals.com/your-market/paints-and-coatings/stain-blocking-and-barrier-properties> (acedido a 21 de abril de 2021).
- [22] “ISO 12944-2: Corrosion protection of steel structures by protective paint systems.” p. 11, 2003.
- [23] R. G. Buchheit, *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. Ohio: Elsevier, 2005.
- [24] J. Wright, “Inhibiting Rust and Corrosion to Prevent Machine Failures,” *Noria - Mach. Lubr.*, 2012.
- [25] “ISO 2409: Paints and varnishes - Cross-cut test.” 2020.
- [26] J. L. Nogueira, *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*. 2008.
- [27] “NP EN 13300:2004 - Tintas e vernizes. Produtos de pintura e esquemas de pintura aquosos para paredes e tectos no interior. Classificação.” 2004.
- [28] 3M, “Classificação da energia superficial,” 2021.
- [29] K. Monma and H. Suto, “Experimental Studies on the Surface Tension of Molten Metals and Alloys,” *J-Stage*, vol. 1, pp. 69-76, 1960.
- [30] Omnexus, “Glass Transition Temperature,” p. 11, 2021.
- [31] CIN, “Comparação de cores visualmente e por espectrofotómetro.” 2009.

Apêndice A - Resultados de estabilidade acelerada

Os resultados do ensaio de estabilidade acelerada são apresentados na Tabela A.1 para todos os produtos que já terminaram o tempo de ensaio.

Tabela A.1 - Resultados obtidos após ensaio de estabilidade acelerada para as formulações em estudo.

Característica		#D		#G		#H/I (1:1)		#J		#O		#P	
		Inicial	Após 28 dias	Inicial	Após 28 dias	Inicial	Após 28 dias	Inicial	Após 28 dias	Inicial	Após 28 dias	Inicial	Após 28 dias
pH		8,7	8,4	9,0	8,9	8,6	8,2	8,6	8,4	8,7	8,7	8,2	8,1
Viscosidade Stormer, UK		102	110	100	106	100	109	90	99	100	104	109	116
Viscosidade cone-prato, P		0,7	0,8	1,4	1,2	0,9	0,9	1,0	1,1	0,7	0,8	0,9	1,0
Massa volúmica, g/cm ³		1,259	1,262	1,254	1,243	1,245	1,258	1,265	1,265	1,223	1,220	1,258	1,254
Brilho, UB	60°	44,2	41,8	41,4	46,3	41,7	41,7	23,0	44,2	41,5	33,9	41,7	32,1
	85°	80,0	79,9	61,7	72,8	82,7	82,7	56,1	73,5	62,0	66,0	82,7	78,9
Opacidade, %		94,8	94,7	96,6	95,4	95,8	95,7	96,6	94,4	93,3	94,4	95,7	94,8
WI		88,3	84,6	85,6	81,2	87,2	87,2	88,2	82,6	88,3	86,1	87,2	80,6
YI		1,0	2,4	2,2	3,9	1,6	1,4	1,0	3,2	0,8	2,2	1,4	3,7

Apêndice B - Ensaio de isolamento de manchas: classificação individual

Tabela B.1 - Classificação individual das diferentes manchas avaliadas no ensaio de isolamento às manchas.

Mancha a avaliar ^a	Produto concorrente	#D	#G	#H/I (1:1)	#J	#O	#P
Batom	1	2	1	2	2	1	2
Óleo	2	3	3	3	3	3	3
Caneta azul	1	2	1	1	1	2	1
Caneta vermelha	3	3	3	3	3	3	3
Lápis vermelho	2	3	3	3	3	3	2
Lápis carvão	2	3	3	3	3	3	2
<i>Ketchup</i>	1	3	3	2	3	3	2
Tinta da china	1	2	2	2	2	2	2
Marcador amarelo	1	1	1	1	1	1	1
Marcador preto	1	2	2	2	3	2	2
Lápis cera preto	1	2	2	2	2	2	2
Coca-cola	3	3	3	3	3	3	3
Graffiti	2	3	3	3	3	3	3

^a Escala de avaliação: 1 - existe migração acentuada da mancha; 2 - existe migração da mancha; 3 - não existe migração da mancha

Apêndice C - Tabela resumo com os resultados obtidos

Tabela C.1 - Tabela resumo com os resultados obtidos nos ensaios realizados para as formulações em estudo.

Característica		Produto concorrente	#D	#G	#H/I (1:1)	#J	#O	#P
Dureza pendular Persoz, s	24 horas	54	94	61	47	38	85	66
	7 dias	80	123	80	75	71	148	89
	15 dias	81	131	84	97	87	165	93
	28 dias	83	136	87	113	98	187	103
Dureza lápis ^a		3H	2H	H	2H	B	3H	F
Resistência ao choque, cm	7 dias	30	30	50	45	90	12	38
	28 dias	20	63	30	45	93	13	28
Resistência à riscagem, N	7 dias	7	6	5,5	6	4	5,5	7
	28 dias	8,5	6	5,5	7,5	8,5	6,5	7,5
Resistência às cinzas, ΔE		0,8	0,6	0,8	0,8	1,2	0,8	0,9
Blocking ^b	24 horas	2	4	2	2	3	4	1
	7 dias	2	4	2	2	2	4	1
Resistência a espessuras elevadas, μm		>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000

Tabela C.1 - Tabela resumo com os resultados obtidos nos ensaios realizados para as formulações em estudo (continuação).

Característica		Produto concorrente	#D	#G	#H/I (1:1)	#J	#O	#P
Fissuração <i>mudcracking</i> ^c		5	5	4	5	4	1	5
TMFP, °C		<0	<0	<0	<0	<0	11	<0
Resistência à água líquida ^d		10 S	10	10 S	10 S	10 S	10	10 S
Resistência à amônia ^d		10	10	10 S	10 S	10	4 R	10 R
<i>Surfactant leaching</i> ^e	4h/ 24h / 3 dias	0 / 0 / 0	NA	1 / 1 / 1	1 / 1 / 1	NA	NA	1 / 1 / 1
<i>Snail trails</i> ^f	4h / 24h	2 / 2	NA	2 / 2	2 / 2	NA	NA	2 / 2
	3 dias / 7 dias	2 / 2		2 / 2	2 / 2			2 / 2
Rendimento a 98 %		7,1	8,4	9,6	9,6	8,4	7,4	8,7
Isolamento de manchas ^g		1,6	2,5	2,3	2,3	2,5	2,4	2,2
Poder isolante à nicotina, ΔE		2,5	1,0	2,3	2,1	2,7	1,2	2,0
Resistência ao manchamento por taninos, ΔE		0,1	0,4	0,2	0,6	0,2	0,9	3,3
<i>Leveling</i> ^h		4	4	5	6	6	4	3
Escorridos, μm		200	125	125	200	150	125	150

Tabela C.1 - Tabela resumo com os resultados obtidos nos ensaios realizados para as formulações em estudo (continuação).

Característica			Produto concorrente	#D	#G	#H/I (1:1)	#J	#O	#P
Aderência ⁱ	Ferro	24 horas	2	1	4	1	2	3	3
		7 dias	0	1	3	1	2	2	2
	Ferro galvanizado	24 horas	0	1	2	1	1	2	2
		7 dias	0	0	1	1	0	1	2
	Alumínio	24 horas	2	1	5	2	1	3	3
		7 dias	2	1	5	2	1	2	3
	Folha flandres	24 horas	3	3	4	2	4	5	4
		7 dias	3	2	3	2	3	4	4
	Cerâmica	24 horas	1	1	2	0	1	2	2
		7 dias	0	0	2	0	1	1	2
	Policloreto de vinilo	24 horas	Destaca	Destaca	Destaca	Não destaca	Destaca	Destaca	Não destaca
		7 dias	Destaca	Não destaca	Destaca	Não destaca	Destaca	Destaca	Não destaca

Escalas de classificação:^a Desde 9B - lápis mais macio a 9H - lápis mais duro em que F corresponde ao lápis de dureza média^b 1 - não cola e não se ouve som durante a separação; 2 - cola ligeiramente e ouve-se um ligeiro som; 3 - cola moderadamente sem remoção de tinta e ouve-se um som elevado; 4 - alguma remoção de tinta; 5 - destacamento de tinta da carta^c 1 - fissuras visíveis a olho nu; 2 - fissuras dificilmente visíveis a olho nu; 3 - fissuração apenas visível à lupa; 4 - película enrugada mas isenta de fissuração; 5 - película isenta de fissuração e enrugamento^d 0 a 10 minutos seguido do sufixo R - recupera o aspeto original ou S - apresenta amolecimento^e 0 - sem alteração; 1 - manchamento ligeiro ou pequenas marcas de brilho; 2 - manchamento severo ou marcas de brilho evidentes^f 0 - nota-se manchamento de cor; 1 - o manchamento de cor é pouco perceptível; 2 - não se nota manchamento de cor^g 1 - existe migração acentuada da mancha; 2 - existe migração da mancha; 3 - não existe migração da mancha^h Escala de avaliação: 0 a 10 em que 10 corresponde a um nivelamento perfeitoⁱ 0 - sem perda de aderência; 1 - perda de aderência até 5 % da área; 2 - perda de aderência entre 5 % e 15 % da área; 3 - perda de aderência entre 15 % e 35 % da área; 4 - perda de aderência entre 35 % e 65 % da área; 5 - perda de aderência superior a 65 % da área

NA - não avaliado