



M 2022

OTIMIZAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE REVESTIMENTOS INDUSTRIAIS COM BASE NOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN

MARTA ALEXANDRA PRETO PEREIRA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Otimização de formulações de revestimentos industriais com base nos Parâmetros de Solubilidade de Hansen

Dissertação de Mestrado

de

Marta Alexandra Preto Pereira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A



Orientador na FEUP: Doutor Carlos Gabriel Bernardo

Coordenador na CIN: Eng.º Emanuel Roriz



julho de 2022

Agradecimentos

Primeiramente, quero agradecer aos meus Pais e Irmã que sempre me acompanharam, motivaram e acreditaram em mim. Muito obrigada por me inspirarem pessoal e profissionalmente, pelos sacrifícios que fizeram para me proporcionar um futuro mais risonho e por tudo o que continuam a fazer por mim todos os dias.

À minha madrinha, Ana, serei eternamente grata pelas palavras sábias e encorajadoras, pela confiança que me deu, pela preocupação constante e por todo o amparo e carinho que nunca me falhou. À restante família, muito obrigada por todo o apoio.

À CIN, em especial ao Engenheiro João Machado e à Engenheira Fernanda Oliveira, agradeço pela oportunidade de integrar este projeto e pelo acolhimento e integração na empresa.

Ao Doutor Carlos Bernardo¹, expresso o meu mais sincero agradecimento por todos os conhecimentos transmitidos, pela dedicação, paciência e disponibilidade, mesmo fora das horas de trabalho. O seu contributo foi essencial para o desenvolvimento da minha dissertação.

Ao Engenheiro Emanuel Roriz, deixo o meu profundo agradecimento pela hospitalidade, ajuda, orientação e por tudo o que me ensinou na empresa. À Doutora Catarina Carneiro, por todos os conhecimentos transmitidos, concelhos e disponibilidade demonstrada. À Engenheira Joana Fonseca, agradeço o carinho e acompanhamento nos meus primeiros dias na CIN.

Aos meus colegas de trabalho destes últimos meses, Luís Nunes, Fernando, Fátima, Eduardo, Daniel, Pedro e Inês, agradeço o ótimo acolhimento, boa energia, simpatia e disponibilidade. Deixo um especial agradecimento à Fátima e ao Pedro, pelo auxílio e conhecimentos transmitidos. Aos funcionários do controlo de qualidade, Carlos Monteiro, Carlos Nunes, Conceição e Sr. Conde, pela ajuda e pelos momentos de descontração.

Às minhas companheiras, Raquel e Carla, pelas palavras de força, gargalhadas, conselhos e, acima de tudo, pela amizade.

Aos meus amigos da faculdade, em especial à Marta Sousa, por fazerem esta caminhada ao meu lado, pelo inigualável espírito de entreaajuda, companheirismo, amizade e infinitas memórias. A todos os meus restantes amigos e pessoas que, de alguma forma, contribuíram para o meu crescimento, formação e bem-estar ao longo da vida, fica aqui o meu agradecimento.

¹ O Professor Carlos Bernardo, orientador desta dissertação, é membro integrante do LEPABE - Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy, suportado financeiramente por LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE), fundado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

Na indústria das tintas, a escolha das matérias-primas para as formulações das tintas continua a depender muito da metodologia de tentativa e erro, apesar de esta ser dispendiosa e exaustiva.

Os Parâmetros de Solubilidade de Hansen (“Hansen Solubility Parameters” - HSP) têm vindo a ganhar uma importância crescente na indústria das tintas, como ferramenta que permite quantificar a afinidade química e compatibilidade entre os diferentes componentes das tintas. Este trabalho estudou a viabilidade de um método alternativo mais rápido e eficaz de escolha de matérias-primas, para as formulações das tintas, com base na determinação e comparação dos seus HSP.

Ao longo do desenvolvimento desta dissertação, procurou-se continuar a evoluir no sentido de alargar o conhecimento acerca deste tópico, aferindo os HSP de materiais para os quais estes não se encontram disponíveis ou são ainda desconhecidos. Deste modo, o foco deste projeto incidiu na determinação dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen de pigmentos, cargas de natureza mineral e aditivos e validação da metodologia aplicada à formulação de tintas.

O primeiro passo deste trabalho consistiu na determinação dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen tanto das matérias-primas a substituir, como das matérias-primas alternativas. De seguida, fabricaram-se amostras dos produtos estudados nas quais se utilizaram as matérias-primas alternativas no lugar da que se pretendia substituir. Por fim, as amostras experimentais preparadas foram então sujeitas ao controlo de qualidade e outros ensaios, com o objetivo de realizar uma análise comparativa entre versões do mesmo produto, testando as propriedades físicas relevantes e cruciais dos produtos.

Este trabalho permitiu concluir que a metodologia de determinação dos HSP é uma ferramenta útil na seleção de matérias-primas deste calibre (pigmentos, cargas e dispersantes), não dispensando, no entanto, a análise e testagem necessária para aplicar um novo componente numa formulação, principalmente quando se trata de aditivos.

Abstract

In the coatings industry, the selection of the right raw materials for coatings' formulations continues to be largely dependent on "trial and error" methods, although these are expensive and time-consuming.

The Hansen Solubility Parameters (HSP) have been a topic of growing importance in coatings industry, as a valuable tool used to quantify the chemical affinity and compatibility between the different constituents of paints' formulations. Therefore, the core of this project laid on the investigation of the viability of a significantly faster and simpler methodology for selection of components for coatings' formulations, based on the determination and comparison of the HSP values of raw materials.

Firstly, the Hansen Solubility Parameters of different raw materials were determined, with the aim of replacing some of them with new ones in the respective coatings. The range of alternative raw materials (pigments, talc or additives) studied had HSP values both similar and distant from the HSP values determined for the raw materials in the original standard formulations.

Then, some experimental formulations with alternative raw materials were developed and subjected to quality control and additional testing to confirm that some crucial physical properties were assured. A comparative analysis of the different versions of the same base product composed by alternative raw materials was performed based on the results obtained on the tests mentioned above.

Finally, it was concluded that the method of HSP calculation might be an useful tool for selection and comparison of raw materials if more exhaustive investigation and testing takes place on this field, especially related to dispersants/additives.

Declaração

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

Porto, 3 de julho de 2022

Marta Alexandra Preto Pereira

Marta Alexandra Preto Pereira

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributo da autora para o Trabalho	2
1.4	Organização da Dissertação	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Noções gerais sobre tintas	4
2.1.1	Composição das tintas.....	4
2.1.2	Processo de fabrico	5
2.2	Parâmetros de solubilidade	6
2.3	Parâmetros de solubilidade de Hansen	7
2.4	Parâmetros de Solubilidade de Hansen na indústria das tintas	8
3	Materiais e Métodos	10
3.1	Determinação dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen.....	10
3.2	<i>Software</i> HSPiP: Determinação dos HSP	14
3.3	Controlo de qualidade	16
3.3.1	Ajuste de viscosidades	16
3.3.2	Força corante e brilho.....	17
3.3.3	Ensaio de estabilidade acelerada.....	19
3.4	Ensaio de envelhecimento acelerado	20
3.4.1	Nevoeiro salino	21
3.4.2	Câmara de humidade	21
4	Resultados e Discussão.....	23
4.1	Cálculo dos HSP e esferas de solubilidade	23
4.1.1	Caso de estudo 1: Primário epóxi anticorrosivo	23
4.1.2	Caso de estudo 2: Bases tintométricas de poliuretano	27
4.2	Reprodução de formulações e controlo de qualidade	30

4.2.1	Caso de estudo 1: Primário epóxi anticorrosivo	30
4.2.1.1	Substituição do pigmento anticorrosivo	30
4.2.1.2	Substituição do talco.....	32
4.2.2	Caso de estudo 2: Bases tintométricas de poliuretano	37
4.2.2.1	Base tintométrica de poliuretano satinada	38
4.2.2.2	Base tintométrica de poliuretano brilhante	40
5	Conclusões	45
6	Avaliação do trabalho realizado.....	47
6.1	Objetivos realizados.....	47
6.2	Outros trabalhos realizados.....	47
6.3	Apreciação final	48
7	Referências	49
	Apêndices	51
	Apêndice A: Registo fotográfico das suspensões com pigmentos do Caso de estudo 1 ..	51
	Apêndice B: Registo fotográfico das suspensões com talcos do Caso de estudo 1	61
	Apêndice C: Registo fotográfico das suspensões com dióxido de titânio do Caso de estudo 2	69
	Apêndice D: Registo fotográfico das diferentes versões do primário anticorrosivo após ensaios de envelhecimento acelerado.....	71

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Diagrama ilustrativo do fabrico de uma tinta^[5]</i>	6
<i>Figura 2 - Agitador giroscópico.</i>	13
<i>Figura 3 - (a) Sedimentação de um talco quando posto em contacto com nafta. (b) Precipitação de um aditivo quando posto em contacto com acetato de butilo.</i>	14
<i>Figura 4 - (a) Solução de butanol com partículas aditivo em suspensão. (b) Solução totalmente diluída de um aditivo em nafta.</i>	14
<i>Figura 5 - Programa HSPiP com a lista dos solventes estudados</i>	15
<i>Figura 6 - Viscosímetro Copo Ford nº4, com e sem suporte^[15].</i>	16
<i>Figura 7 - Viscosímetro de Stormer^[17]</i>	17
<i>Figura 8 - Influência da moagem no resultado da força corante (Adaptada de [20]).</i>	18
<i>Figura 9 - Medidor de brilho com respetivo padrão (placa de vidro negro).</i>	18
<i>Figura 10 - Ângulos de medição^[22].</i>	19
<i>Figura 11 - Amostra de um primário com separação de fases após o ensaio de estabilidade.</i>	20
<i>Figura 12 - Aparelho de nevoeiro salino^[27].</i>	21
<i>Figura 13 - Câmara de humidade^[29].</i>	22
<i>Figura 14 - Evolução das classificações das misturas com PA-0 em função do tempo.</i>	23
<i>Figura 15 - Esfera de solubilidade do pigmento PA-0 do programa HSPiP e parâmetros de solubilidade dos restantes pigmentos representados no espaço, com diferentes ampliações.</i>	24
<i>Figura 16 - Evolução das classificações das misturas com o talco TA-0 em função do tempo.</i>	25
<i>Figura 17 - Esfera de solubilidade do talco TA-0 de duas perspetivas diferentes no programa HSPiP e parâmetros de solubilidade dos restantes talcos representados no espaço.</i>	26
<i>Figura 18 - Gráfico com a evolução das classificações das soluções com o dióxido de titânio em função do tempo.</i>	27
<i>Figura 19 - Esfera de solubilidade do dióxido de titânio (esfera verde) no referencial do programa HSPiP e solventes utilizados no cálculo representados no espaço de solubilidades de Hansen (cubos vermelhos).</i>	28
<i>Figura 20 - Valores HSP do dióxido de titânio representados num referencial 3D, juntamente com os HSP estimados para os aditivos.</i>	30
<i>Figura 21 - Separação de fases nas amostras das várias versões do primário epóxi após o ensaio de estabilidade acelerada</i>	34
<i>Figura 22 - Empolamento 2(S2) numa zona da placa (fotografia com ampliação).</i>	36

<i>Figura 23 - Película das três bases fabricadas, a original (T/Q), a que contém AM-4 e a que contém AM-5, por esta ordem.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 24 - Teste de rub-out das três versões da base brilhante: (a) versão original; (b) versão com AM-3; (c) versão com AM-00.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 25 - Esquema ilustrativo do funcionamento da dosagem ótima dos aditivos^[31].</i>	<i>43</i>
<i>Figura 26 - Aspeto das amostras das três versões da base brilhante após o ensaio de estabilidade acelerada.</i>	<i>44</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Matérias-primas analisadas associadas a cada um dos produtos estudados.</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 2 - Propriedades físicas e HSP de cada solvente^[11, 12].</i>	<i>11</i>
<i>Tabela 3 - Densidades e tamanho de partícula dos pigmentos estudados</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 4 - Densidades e tamanho de partícula dos talcos estudados</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 5 - Avaliações realizadas às amostras em ensaios de envelhecimento acelerado.</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 6 - Parâmetros de solubilidade de Hansen, raio das esferas de solubilidade e RED relativo à esfera do PA-0 de cada um dos pigmentos.</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 7 - Parâmetros de solubilidade de Hansen, raio das esferas de solubilidade e RED relativo à esfera do TA-0 de cada um dos talcos.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 8 - Parâmetros de solubilidade de Hansen e raio da esfera de solubilidade do dióxido de titânio.</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 9 - Parâmetros de solubilidade de Hansen, raio das esferas e valores de RED relativos às esferas dos AM-00 e AM-01 de cada um dos aditivos.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 10 - Resumo das conclusões retiradas após a análise dos resultados obtidos na substituição do pigmento anticorrosivo no primário epóxi.</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 11 - Valores obtidos no controlo de qualidade e respetivos intervalos de referência.</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 12. Grau de moagem e viscosidade das amostras das várias versões no início e fim o ensaio de estabilidade.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 13 - Resultados dos ensaios em nevoeiro salino de cada uma das versões associadas aos diferentes talcos após 720 horas.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 14 - Resultados dos ensaios em câmara de humidade de cada uma das versões associadas aos diferentes talcos após 720 horas.</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 15 - Resumo das conclusões retiradas após a análise dos resultados obtidos na substituição do talco no primário epóxi.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 16 - Percentagem de aditivo e solvente adicionadas em cada formulação e respetivas viscosidades.</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 17 - Valores obtidos no controlo de qualidade de cada formulação e respetivos intervalos de referência.</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 18 - Grau de moagem e viscosidade das várias bases no início e fim do ensaio de estabilidade acelerada.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 19 - Valores obtidos no controlo de qualidade de cada formulação e respetivos intervalos de referência.</i>	<i>41</i>

<i>Tabela 20 - Valores de no controlo de qualidade de cada versão com AM-3 em comparação com os obtidos para a formulação original.</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 21 - Grau de moagem e viscosidade das diferentes versões antes e após o ensaio de estabilidade acelerada.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 22 - Parâmetros de solubilidade de Hansen do MIBK e dos solventes que se encontram incluídos na sua esfera de solubilidade de Hansen.</i>	<i>48</i>

Notação e Glossário

δ_D	Componente “forças de dispersão” dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen	$\text{MPa}^{1/2}$
δ_P	Componente “forças polares” dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen	$\text{MPa}^{1/2}$
δ_H	Componente “ligações de hidrogénio” dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen	$\text{MPa}^{1/2}$
ΔU_{vap}	Energia de vaporização	Joule
V	Volume molar	m^3/mol
R	Constante universal dos gases perfeitos	$\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$
T	Temperatura	Kelvin
R_a	Distância entre Parâmetros de Solubilidade de Hansen	
R_o	Raio da esfera de solubilidades de Hansen	
$D50$	Parâmetro indicador do diâmetro de partículas	μm

Letras gregas:

δ	Parâmetro de Solubilidade
μm	Micrómetros

Lista de siglas:

HSP	Hansen Solubility Parameters
HSPiP	Hansen Solubility Parameters in Practice
CIN	Corporação Industrial do Norte, S.A
d.e.c.	Densidade da Energia de Coesão
SI	International System of Units
MPa	Megapascal
RED	Relative Energy Difference
PGME	Propylene Glycol Methyl Ether
PGMEA	Propylene Glycol Methyl Ether Acetate
MEK	Methyl Ethyl Ketone
NSS	Neutral Salt Spray
CH	Constant Humidity
AHT	Alternating Humidity and Temperature
AT	Alternating Temperature
ISO	International Organization of Standardization
ASTM	American Society for Testing and Materials
MIBK	Methyl Isobutyl Ketone

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A capacidade que uma substância química demonstra em se dissolver num determinado solvente e formar uma solução é denominada de solubilidade^[1]. Este conceito desempenha um papel muito importante em várias aplicações industriais, nomeadamente em indústrias químicas, como é exemplo a produção de revestimentos industriais, na qual a seleção dos solventes adequados é essencial para que a qualidade e estabilidade do produto seja garantida^[2].

A forma mais simples de quantificar a afinidade química de determinada substância química é através de parâmetros de solubilidade. Em 1967^[3], Charles Hansen propôs a caracterização de solventes com base em três parâmetros relacionados com as forças intermoleculares do respetivo solvente, as forças de dispersão (δ_D), interações polares (δ_P) e pontes de hidrogénio (δ_H), que foram denominados de Parâmetros de Solubilidade de Hansen (HSP).

A miscibilidade define-se como um processo físico no qual a afinidade entre as moléculas é determinante, tendo em conta que compostos químicos com ligações intermoleculares idênticas têm parâmetros de solubilidade similares e revelam uma grande compatibilidade. A regra geral na qual Charles Hansen^[3] se baseou enuncia, precisamente, que solventes análogos são miscíveis e dissolvem, por sua vez, substâncias com HSP semelhantes.

Apesar da metodologia de tentativa e erro continuar a ser implementada na escolha de matérias-primas para as formulações das tintas^[2], esta apresenta desvantagens consideráveis, como o tempo gasto e o desperdício de materiais. Assim, é conveniente estudar a implementação de métodos mais rápidos e eficazes, tal como a determinação e comparação dos HSP das matérias-primas a selecionar.

Ao longo do desenvolvimento desta dissertação, procurou-se dar continuidade aos estudos já previamente realizados dentro deste tópico, com recurso ao programa HSPiP (Hansen Solubility Parameters in Practice), visando otimizar formulações de revestimentos industriais. Embora já exista uma vasta gama de solventes com esses parâmetros definidos, é necessário continuar a evoluir no sentido de alargar a base de dados, aferindo os HSP de materiais para os quais estes não se encontram disponíveis ou são ainda desconhecidos. Deste modo, o foco deste projeto incidiu na determinação dos HSP de pigmentos, cargas de natureza mineral e aditivos, matérias-primas utilizadas com elevada frequência em formulações de revestimentos, e validação da metodologia aplicada à formulação de tintas.

A validação desta metodologia para diferentes matérias-primas é o ponto-chave para que se torne viável a realização de ensaios de previsão com a maior qualidade, eficiência e rapidez possível. A partir da determinação dos HSP, poder-se-á continuar a trabalhar no estudo da melhoria da qualidade e, principalmente, estabilidade de diferentes produtos, avaliando o nível de compatibilidade entre os diferentes componentes em uso.

1.2 Apresentação da Empresa

A dissertação em questão foi desenvolvida no centro de Investigação e Desenvolvimento da empresa CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A., na Maia, onde se encontra sediada. A fundação desta empresa data de 1917^[4] e integra o grupo CIN; que é atualmente composto por 10 unidades de produção e 8 centros de investigação^[4] distribuídos por inúmeros países, nomeadamente Portugal, Espanha, França, Angola, entre outros.

A CIN investe exclusivamente no fabrico e comercialização de tintas e vernizes, sendo estes produtos destinados a quatro segmentos de mercado distintos: decorativos; indústria; proteção anticorrosiva; *yachting and marine*^[4]. Independentemente da área de negócio, os pilares da empresa assentam na qualidade, inovação, liderança e sustentabilidade, procurando fornecer as melhores soluções com compromisso de excelência e satisfação das necessidades dos clientes.

Contando com mais de 100 anos de experiência, a marca alcançou a liderança do mercado das tintas e vernizes nacional em 1992, um posicionamento que lhe pertence até aos dias de hoje. Três anos mais tarde, atingiu a posição cimeira na Península Ibérica, sendo atualmente líder ibérica no setor em que opera^[4]. Além disso, a CIN tem vindo a alcançar patamares de reconhecimento internacional elevados, destacando-se como uma das maiores empresas europeias e mundiais no mercado em que intervém.

Comprometida com a sustentabilidade e o futuro do meio ambiente, a CIN tem trabalhado em prol da redução da sua pegada ecológica, quer pelo desenvolvimento de produtos mais amigos do ambiente, quer pela implementação de medidas e práticas que minimizem o impacto ambiental e melhorem a ecoeficiência da empresa. Com foco e preocupação na gestão ambiental, o grupo CIN já conseguiu, não só reduzir em 95% as emissões da fábrica^[4], mas também diminuir significativamente a intensidade energética.

1.3 Contributo da autora para o Trabalho

Este projeto surge do interesse da indústria de tintas e vernizes, nomeadamente da CIN, no desenvolvimento de métodos íntegros e acessíveis que simplifiquem e otimizem o processo de melhoria ou alteração de formulações. Tendo em conta que a metodologia de tentativa e erro, convencionalmente aplicada na escolha e substituição de matérias-primas para as

tintas, é trabalhosa e exige um consumo considerável de materiais e tempo, é de notável conveniência averiguar alternativas que permitam uma maior economia de tempo e recursos.

Os Parâmetros de Solubilidade de Hansen têm vindo a revelar-se, ao longo dos anos, não só uma ferramenta útil na comparação e substituição de solventes na indústria das tintas. Na CIN, ambiciona-se que esta metodologia venha a ser também empregue, viavelmente, na escolha e substituição de outras matérias-primas constituintes das formulações, tais como os pigmentos, cargas ou aditivos. Através deste estudo, a empresa possuirá não só uma base de dados de HSP mais alargada, como também mais conhecimento acerca da fiabilidade desta metodologia.

1.4 Organização da Dissertação

O corpo da presente dissertação encontra-se dividido em seis capítulos principais: Introdução, Contexto e Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Avaliação do trabalho realizado.

O capítulo 1, Introdução, consiste numa breve enunciação de conceitos abordado, procurando fazer um enquadramento do trabalho desenvolvido, incluindo ainda uma breve apresentação da empresa onde o projeto foi realizado.

O capítulo 2, Contexto e Estado da Arte, incide nos principais fundamentos teóricos necessários para o desenvolvimento do trabalho, abrangendo conceitos gerais de tintas, a base e desenvolvimento dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen e uma breve explicação aplicação deste conceito em revestimentos.

No capítulo 3, Materiais e Métodos, são enumeradas as matérias-primas e produtos estudados no curso deste projeto, bem como são descritos os processos dos ensaios realizados, sendo ainda apresentados alguns equipamentos utilizados.

No capítulo 4, Resultados e Discussão, são apresentados os resultados obtidos, assim como a sua análise detalhada e discussão.

O capítulo 5, Conclusões, enuncia de uma forma concisa as principais e mais relevantes conclusões da dissertação.

Finalmente, o capítulo 6, Avaliação do trabalho realizado, reduz-se a um colmatar de quais objetivos foram cumpridos, uma apreciação final do projeto desenvolvido, englobando ainda outros trabalhos realizados com potencial exploração futura.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Noções gerais sobre tintas

A indústria das tintas produz uma alargada gama de produtos utilizados para os mais diversos fins, desde a decoração de edifícios e proteção de superfícies até à impressão nas indústrias gráficas^[5]. As tintas são misturas constituídas por diversas matérias-primas distintas, podendo assumir o estado líquido, pastoso ou sólido, e que, quando aplicadas sobre uma superfície apropriada, se convertem numa película sólida, ao fim de determinado tempo^[6].

Dependendo do fim pretendido, as tintas podem ser aplicadas por variados motivos, sendo os principais:

- Decoração: as tintas contribuem para a estética das superfícies, tornando-as mais agradáveis e atrativas;
- Proteção: determinadas tintas previnem a degradação dos substratos pela ação do meio ambiente, aumentando consideravelmente o tempo de vida dos objetos pintados e reduzindo, por conseguinte, os seus custos de manutenção ou reparação.
- Visibilidade e segurança: determinadas combinações de cores como, por exemplo, faixas amarelas num fundo preto ou a conjugação do laranja com o branco são visíveis a uma distância consideravelmente superior quando comparadas com cores simples, sendo frequentemente utilizadas na autoestrada e em sinalização de perigo;
- Iluminação e eficiência: cores claras contribuem significativamente para a melhoria da iluminação de quartos ou salas, enquanto que as tintas mais escuras, por sua vez, podem ser aplicadas com vista a reduzir e a tornar menos incómodo o efeito da luz intensa^[5].

Neste trabalho, foram objetos de estudo as tintas utilizadas no ramo da indústria, pelo que a funcionalidade mais relevante e crucial dos revestimentos deste tipo está diretamente ligada com a proteção do substrato sobre o qual a tinta é aplicada.

2.1.1 Composição das tintas

A composição de uma tinta engloba essencialmente os seguintes componentes: veículo fixo ou ligante (resinas), pigmentos, cargas, aditivos e solventes (podendo estes também ser denominados por veículos voláteis)^[6]. Dependendo da sua natureza e qualidades, bem como do fim a que a tinta se destina, as proporções destes constituintes são variáveis.

O componente da tinta que permite a formação da película seca denomina-se de veículo fixo ou ligante, essencialmente constituídos por resinas naturais, artificiais ou sintéticas. Para além de terem essa função, as resinas são também responsáveis pela maioria das

características físicas e químicas da tinta, assim como a aderência, a resistência química, resistência mecânica, tipo de secagem ou aspeto de película. Consequentemente, o ligante de uma tinta é considerado o seu principal constituinte.

Pigmentos são sólidos finamente divididos, que têm como principal função conferir cor e opacidade, podendo também contribuir para controlar outras propriedades mecânicas, tais como a proteção anticorrosiva. Os pigmentos podem ser divididos em várias categorias, atendendo à sua natureza química, podendo ser metálicos, orgânicos ou inorgânicos, ao processo de obtenção, separando-se em pigmentos naturais e sintéticos, ou à sua cor.

Sendo também substâncias sólidas e insolúveis no veículo, as cargas definem-se como partículas inorgânicas mais ou menos finas. Estas matérias-primas são incorporadas nas tintas com vista a dar “corpo” ao produto, por razões económicas, uma vez que apresentam custo reduzido em comparação com os pigmentos, e com a finalidade de conferir às tintas propriedades mecânicas.

Entende-se por matéria volátil os componentes que se evaporam durante o processo de secagem da tinta. A formulação do veículo volátil engloba uma mistura de solventes apropriados e aptos para solubilizar o veículo fixo, que pode ser conjugado por outros solventes, com vista a garantir uma viscosidade específica durante a aplicação da tinta.

Por fim, as substâncias adicionadas em menor percentagem a uma tinta integram o grupo dos aditivos, incluídos nas formulações com o intuito de melhorar determinadas características ou, ainda, desenvolver as condições de aplicação das tintas. Ocasionalmente, os aditivos são denominados pela função específica que desempenham na tinta, podendo ser apelidados de dispersantes, molhantes, secantes, surfactantes ou anti espuma, para citar alguns exemplos.

2.1.2 Processo de fabrico

O fabrico de tintas, de um modo geral, consiste numa sequência de etapas comum a todos os tipos de produto^[5], podendo, no entanto, apresentar ligeiras diferenças, dependendo se a tinta é de base aquosa ou de base solvente, ou se é um produto feito com moagem de pigmentos e afinação de cor, ou se é apenas fabricado por dispersão, não contemplando etapa de moagem.

Fundamentalmente, o processo inicia-se com a pesagem rigorosa das matérias-primas, que são, seguidamente, misturadas e dispersas no veículo fixo com recurso a equipamentos adequados, os dispersores, capazes de desagregar as partículas sólidas dos pigmentos e cargas ao aplicarem elevadas forças de corte ou cisalhamento. No caso do modo operativo do produto incluir o processo de moagem, a mistura passa pelo moinho, onde as partículas sólidas são sujeitas a forças de cisalhamento e impacto causadas pelo movimento de esferas, com o objetivo de obter um determinado tamanho de partícula/finura de moagem.

Uma vez concluída a etapa de dispersão e moagem, a mistura é transferida para outro tanque, no qual são adicionados, por uma ordem sequencial pré-definida, as restantes matérias-primas destinadas ao acabamento. Após a formulação estar finalizada, são feitos ajustes de afinação de cor, de pH (caso se trate de um produto de base aquosa), viscosidade, força corante das bases tintométricas, ou outras características essenciais como aspeto de película, cor, secagem, aderência, massa volúmica, ou outras. Esta etapa é denominada por o controlo de qualidade.

Um esquema ilustrativo da sequência de etapas acima narradas é apresentado na Figura 1.

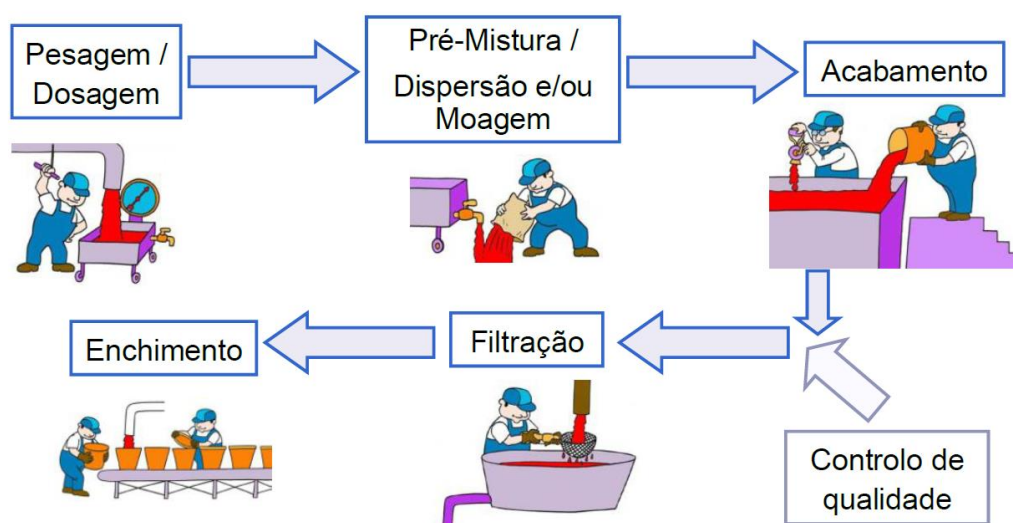


Figura 1 - Diagrama ilustrativo do fabrico de uma tinta^[5]

2.2 Parâmetros de solubilidade

Hildebrand foi quem primeiramente formulou o conceito de parâmetro de solubilidade. Segundo ele, o parâmetro de solubilidade equivale à raiz quadrada da densidade da energia de coesão (d.e.c.), o que se pode traduzir na equação 1, na qual V representa o volume molar do solvente puro e ΔU_{vap} a sua energia interna de vaporização^[7].

$$\delta = \sqrt{\text{d.e.c.}} = \sqrt{\frac{\Delta U_{vap}}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V}} \quad (1)$$

Segundo Hildebrand, um soluto é dissolvido quando as ligações intermoleculares que estabelece com o solvente são superiores às estabelecidas entre moléculas de solvente, ou seja, um soluto é dissolvido se tiver capacidade de compensar as interações moleculares que mantêm as moléculas de solvente juntas. Assim, uma vez que esse fenómeno é análogo ao que ocorre na evaporação de um líquido, a energia de coesão total de um solvente equivale à energia de vaporização do mesmo^[7].

Este parâmetro de solubilidade, ao estar relacionado com o grau de interações moleculares de um material, constitui uma ferramenta útil na previsão da compatibilidade, não só entre solventes, mas também entre estes e possíveis solutos. Solventes com um valor de δ semelhante seriam miscíveis e dissolveriam solutos com um parâmetro de solubilidade idêntico.

Contudo, a teoria de Hildebrand apresenta grandes limitações, particularmente por considerar um parâmetro de solubilidade singular (unidimensional), o que resulta, em alguns casos, em previsões de afinidade muito díspares da realidade. Por exemplo, o etanol ($\delta = 12,8 \text{ MPa}^{1/2}$) ou o metanol ($\delta = 14,6 \text{ MPa}^{1/2}$) deveriam ser bons solventes do Nylon 6,6 ($\delta = 13,7 \text{ MPa}^{1/2}$) a julgar pelos respetivos parâmetros de solubilidade, porém, isso não se verifica^[8]. Estas discrepâncias surgem associadas à presença de ligações polares e de pontes de hidrogénio, uma vez que Hildebrand não contabiliza este tipo de interações.

2.3 Parâmetros de solubilidade de Hansen

Em 1967, Charles Hansen^[3] propôs a divisão do parâmetro de solubilidade em três componentes individuais, abrangendo os vários tipos de forças intermoleculares. Assim, na teoria de Hansen, estas forças, também designadas por forças de Van der Waals, são distribuídas por três categorias, sendo elas: forças de dipolo induzido, também conhecidas por forças de dispersão de London, de dipolo permanente, que apenas se observam em moléculas polares, e ligações de hidrogénio.

As forças de dispersão^[9, 10] são as forças intermoleculares de menor intensidade e ocorrem entre moléculas cujos electrões se encontram normalmente uniformemente distribuídos. Ao se aproximarem umas das outras, estas moléculas formam dipolos que alteram momentaneamente o estado da nuvem electrónica e atraem mais moléculas, fazendo com que mais dipolos sejam gerados. A polarização é temporária, pelo que os dipolos em questão são denominados de dipolos induzidos.

As forças polares^[9, 10] são características de moléculas com momento dipolo permanente. Os electrões encontram-se distribuídos assimetricamente na nuvem, devido à diferença de electronegatividade dos átomos constituintes. Assim, a parte positiva de uma molécula atrai a parte negativa de outra por uma força mais forte que a observada entre os dipolos induzidos anteriormente mencionados.

Por fim, as pontes de hidrogénio^[9, 10] são um tipo específico de forças polares de maior intensidade, que ocorrem entre átomos de hidrogénio e átomos altamente electronegativos, sejam de azoto, oxigénio ou flúor.

Assim, a cada molécula são atribuídos três Parâmetros de Solubilidade de Hansen, cuja unidade SI é o $\text{MPa}^{1/2}$:

- δ_D - relativo às forças de dispersão
- δ_P - relativo às interações polares
- δ_H - relativo às ligações de hidrogénio

Na prática, qualquer substância, desde solventes a polímeros, pode ser representada num referencial cartesiano tridimensional com base nos Parâmetros de Solubilidade de Hansen, considerando que cada parâmetro corresponde a uma coordenada. Cada material possui uma esfera de solubilidade de Hansen, cujo centro corresponde aos seus HSP, e que abrange todos os solventes que o dissolvem^[3].

O princípio “like dissolves like” é o alicerce da teoria dos HSP, podendo também ser estendido para “like seeks like”, uma vez que, os HSP não são apenas atribuídos a solventes, mas a qualquer outro material, líquido ou não. Deste modo, solventes com HSP semelhantes são miscíveis e podem dissolver, também, materiais com parâmetros idênticos, assim como polímeros com valores de HSP próximos apresentam maior compatibilidade, por exemplo.

A distância dos HSP de dois materiais, R_a , determina a sua afinidade e é calculada através da equação 2^[3]. Quanto menor for a distância, mais compatíveis são os materiais.

$$Ra^2 = 4 (\delta D_2 - \delta D_1)^2 + (\delta P_2 - \delta P_1)^2 + (\delta H_2 - \delta H_1)^2 \quad (2)$$

Considerando um rácio entre essa distância e o raio da esfera de um material, obtém-se o RED (*Relative Energy Difference* - Diferença de energia relativa), tal como está enunciado na equação 3^[3], na qual R_o representa o raio da esfera de solubilidades de Hansen. Este parâmetro é frequentemente utilizado para aferir a afinidade entre dois solventes ou materiais.

É evidente que solubilidade, ou alta afinidade, requerem que a distância entre os HSP seja inferior ao raio da esfera, ou seja, que RED seja inferior a 1, caso contrário o material não está incluído na esfera de solubilidades do outro. RED assume valores progressivamente maiores quanto menor for a afinidade entre os materiais em questão.

$$RED = Ra / R_o \quad (3)$$

2.4 Parâmetros de Solubilidade de Hansen na indústria das tintas

O recurso aos Parâmetros de Solubilidade de Hansen como método de seleção de solventes para a formulação de tintas é algo recente que tem vindo a ser frequentemente usado nos últimos anos. Não apenas isso, mas os HSP têm-se revelado, também, uma ferramenta útil

para compreender e estudar as interações dos solventes com os restantes componentes da tinta^[3].

É notório que todos os conceitos mencionados têm sido desenvolvidos não apenas no sentido de prever a solubilidade e afinidade em sistemas de solvente e soluto, mas também com vista a que seja possível prever a compatibilidade entre diferentes polímeros e superfícies, de maneira a que se consigam melhorar ou controlar fenómenos como a dispersão e a aderência.

Muitos pigmentos, por exemplo, já têm vindo a ser caracterizados pelos HSP, segundo um método baseado na observação do comportamento destes materiais em solventes já caracterizados, nomeadamente pela observação da sedimentação e/ou suspensão deles.

Quando todos os constituintes envolvidos num determinado produto puderem ser caracterizados com os mesmos parâmetros de solubilidade/coesão/afinidade, a possibilidade de prever interações entre eles será superior, o que constitui uma considerável vantagem e um avanço significativo na indústria das tintas, tendo em consideração a melhoria da estabilidade das formulações^[3].

3 Materiais e Métodos

O trabalho desta dissertação teve como objetivo a otimização de três produtos distintos, um primário de natureza epóxi com propriedades anticorrosivas e duas bases tintométricas, fundamentada nos Parâmetros de Solubilidade de Hansen. Assim, este projeto foi dividido em dois casos de estudo: o caso de estudo 1 relacionado com o primário epóxi, no qual se investigaram alternativas a um pigmento anticorrosivo (PA-0) e a uma carga/talco (TA-0), ambos utilizados na formulação; e o caso de estudo 2 dizendo respeito à otimização das formulações das duas bases tintométricas, através da avaliação de alternativas a dois aditivos integrantes dos produtos originais (AM-00 e AM-01).

Na Tabela 1 encontra-se esquematizada uma breve síntese dos estudos realizados.

Tabela 1 - Matérias-primas analisadas associadas a cada um dos produtos estudados.

Caso de estudo	Produto estudado	Matéria-prima a substituir	Matérias-primas alternativas
Caso de estudo 1	Primário epóxi anticorrosivo	PA-0	PA-1, PA-2, PA-3, PA-4 e PA-5
		TA-0	TA-1, TA-2, TA-3 e TA-4
Caso de estudo 2	Base tintométrica de poliuretano satinada	AM-00	AM-01, AM-1, AM-2, AM-3, AM-4, AM-5 e AM-6
	Base tintométrica de poliuretano brilhante	AM-01	AM-00, AM-1, AM-2, AM-3, AM-4, AM-5 e AM-6

O primeiro passo deste trabalho consistiu na determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen tanto das matérias-primas a substituir, como das matérias-primas alternativas. De seguida, fabricaram-se amostras dos produtos estudados nas quais se utilizaram as matérias-primas alternativas no lugar da matéria-prima que se pretendia substituir. Por fim, as amostras experimentais preparadas foram então sujeitas ao controlo de qualidade, tendo sido realizados ensaios de estabilidade e envelhecimento acelerado. Estes procedimentos são descritos com mais detalhe em seguida.

3.1 Determinação dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen

Em todos os ensaios, os HSP das matérias-primas foram estimados considerando dez solventes com características distintas, sendo eles: 1-butanol, acetato de butilo, butoxietanol, éter metílico de propileno glicol (PGME), acetato de éter metílico de propileno glicol (PGMEA) xileno, nafta, diacetona álcool, butanona (MEK) e acetona.

Procurou-se selecionar uma gama que abrangesse o máximo de variedade possível de valores de HSP. Por essa razão, esta seleção vai de álcoois, caracterizados pela elevada tendência a

formar pontes de hidrogénio, conta com acetonas, que têm uma carga polar notável, e inclui ainda hidrocarbonetos, ou seja, solventes quase apolares.

Os HSP destes 10 solventes, bem como as respetivas propriedades físicas, podem ser consultados na Tabela 2. Os valores dos parâmetros de solubilidade correspondem aos disponibilizados pelo programa HSPiP^[11], enquanto que os valores da densidade foram consultados na tabela de seleção de solventes da Eastman^[12]. Tendo em conta que nafta é uma mistura de aromáticos e hidrocarbonetos, a sua estrutura molecular e massa molar não são indicadas.

Tabela 2 - Propriedades físicas e HSP de cada solvente^[11, 12].

Solvente	Parâmetros de Hansen (MPa ^{1/2})			Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade a 25°C (cP)
	δD	δP	δH				
Butanol	16,0	5,7	15,8	C ₄ H ₉ OH	74,12	0,809	3,0
Acetato de butilo	15,8	3,7	6,3	CH ₃ COOC ₄ H ₉	116,2	0,882	0,7
Butoxietanol	16,0	5,1	12,3	C ₆ H ₁₄ O ₂	118,2	0,898	2,9
PGME	15,6	6,3	11,6	CH ₃ OCH ₂ CH(CH ₃)OH	90,12	0,919	1,9
PGMEA	15,6	5,6	9,8	CH ₃ COOCH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	132,2	0,966	1,1
Xileno	17,8	1,0	3,1	C ₆ H ₁₄ (CH ₃) ₂	106,2	0,861	0,7
Nafta	17,9	0,7	1,8	Mistura	-----	0,871	0,7
Diacetona Álcool	15,8	8,2	10,8	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂ COCH ₃	116,2	0,931	3,2
MEK	16,0	9,0	5,1	CH ₃ COC ₂ H ₅	72,11	0,805	0,4
Acetona	15,5	10,4	7,0	CH ₃ COCH ₃	58,08	0,791	0,3

Uma vez que o primeiro caso de estudo se focou na análise e comparação de vários pigmentos anticorrosivos e talcos (cargas minerais), o tamanho de partícula e valores das densidades, consultados nos respetivos boletins técnicos², encontram-se indicados nas Tabela 3 e Tabela 4. O dióxido de titânio, apesar de não integrar o caso de estudo 1, corresponde ao pigmento branco constituinte das bases tintométricas, que foi avaliado no caso 2 em conjunto com os aditivos, pelo que as suas propriedades são apresentadas em conjunto com os restantes pigmentos.

² Por motivos de confidencialidade da empresa, não é possível citar os boletins técnicos das matérias-primas mencionados.

O parâmetro que indica o tamanho de partícula é o D50, que corresponde ao valor de diâmetro abaixo do qual 50% do material está contido. Por exemplo, no caso do pigmento PA-0, sabe-se que metade desta substância é constituída por grãos com diâmetro inferior a 4,5 μm . Os valores deste parâmetro, ou de qualquer outro relativo à dimensão do material, não se encontram referidos na ficha técnica dos pigmentos PA-2 e PA-4 (NA - não apresentado).

Tabela 3 - - Densidades e tamanho de partícula dos pigmentos estudados

Pigmento	Densidade (g/cm ³)	D50 (μm)
PA-0	3,3	4,5
PA-1	2,8	2,0 - 3,5
PA-2	3,0	NA
PA-3	2,8	3,0
PA-4	3,2	NA
PA-5	3,5	2,0 - 3,5
Dióxido de titânio	4,0	0,4

Tabela 4 - Densidades e tamanho de partícula dos talcos estudados

Talcos	Densidade (g/cm ³)	D50 (μm)
TA-0	2,78	2,1
TA-1	2,75	1,8
TA-2	2,78	5,0
TA-3	2,78	3,8
TA-4	2,78	7,2

Relativamente às matérias-primas analisadas no caso de estudo 2, todos os aditivos dispersantes/molhantes estudados apresentam densidades semelhantes, assim como as funções que desempenham são idênticas, sendo a principal e mais relevante delas a dispersão e estabilização de pigmentos^[13]. As viscosidades variam bastante de aditivo para aditivo, no entanto, uma vez que são matérias-primas que entram em pequenas percentagens nos produtos, essas diferenças não são significativas nem é esperado que provoquem uma alteração notória em características como a viscosidade ou densidade do produto.

De forma a averiguar a afinidade das matérias-primas com cada solvente selecionado para determinação dos HSP, começou por se encher frascos com, aproximadamente, 100 mililitros de cada um dos solventes considerados (Tabela 2), adicionando-se depois 5 gramas de pigmento, talco ou aditivo a cada um deles. Por fim, cada mistura foi agitada manualmente durante aproximadamente um minuto. Independentemente dos valores arbitrados para o

volume de solvente utilizado ou tempo de agitação das misturas, o essencial foi garantir que estes foram os mesmos em todos os ensaios, uma vez que o objetivo final era realizar uma análise comparativa de valores de HSP entre matérias-primas.

No estudo do pigmento anticorrosivo PA-0, ou seja, a primeira matéria-prima a ser analisada, realizaram-se dois ensaios idênticos, que se diferenciaram somente pelo tipo de agitação aplicada na mistura, tendo-se recorrido ao agitador giroscópico no segundo ensaio. O objetivo foi perceber se o agitador giroscópico (Figura 2) traria vantagens a este estudo, visto que proporciona uma agitação vigorosa e simultânea, ou se a agitação manual seria suficiente e viável.

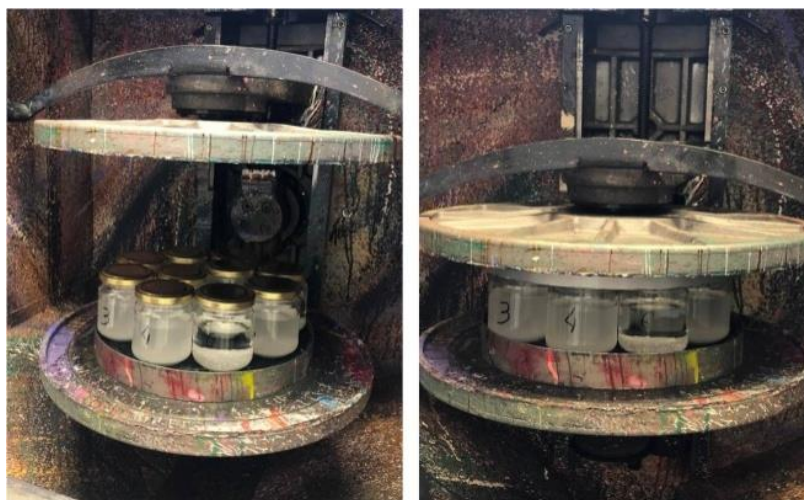


Figura 2 - Agitador giroscópico.

Ao se observar as soluções resultantes de ambos os tipos de agitação e verificando-se que o agitador giroscópico não alterou nenhum resultado, concluiu-se que a agitação manual era um procedimento viável e optou-se por mantê-lo nos seguintes ensaios.

A observação, registo fotográfico e avaliação do estado das suspensões foram realizados ao longo do tempo, considerando quatro marcas: i) logo após a agitação; ii) 10 minutos; iii) 30 minutos e iv) uma hora depois da agitação. A avaliação das suspensões foi realizada somente através de inspeção visual, tendo sido atribuídas classificações respeitando uma “escala de compatibilidade” de 1 a 6, como será explicado de forma mais detalhada na secção 3.2.

Uma vez que tanto os pigmentos, como os talcos são pós, o principal critério considerado na avaliação das suspensões foi o grau de sedimentação. Por outro lado, na avaliação das soluções com aditivos, o principal critério considerado foi a observação de separação de fases, tendo em conta que se tratam de fluídos, pelo que não se observa sedimentação. Porém, quando não foi possível distinguir as misturas pelos critérios mencionados, teve-se em conta a turbidez da fase líquida, uma vez que uma solução turva subentende a existência de soluto em suspensão, ou seja, indica a presença de partículas que não estão totalmente dissolvidas.

Através dos exemplos nas imagens da Figura 3 pode-se observar a diferença entre o que ocorre quando um solvente é incompatível com um pigmento ou talco (matérias-primas em pó) do que o que se constata quando este é incompatível com um aditivo. Na Figura 4, por sua vez, é apresentado um exemplo de uma solução totalmente diluída em comparação com uma solução que apresenta ainda aditivo por dissolver (em suspensão), sendo esta última, portanto, turva.

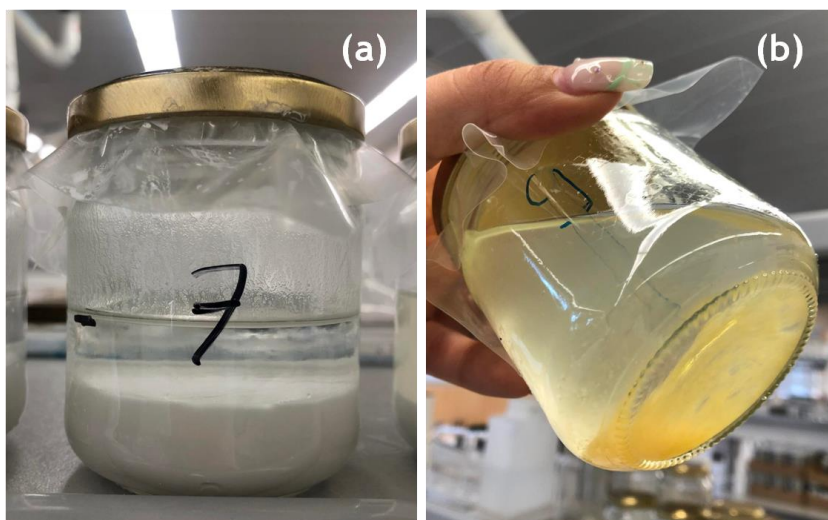


Figura 3 - (a) Sedimentação de um talco quando posto em contacto com nafta. (b) Precipitação de um aditivo quando posto em contacto com acetato de butilo.

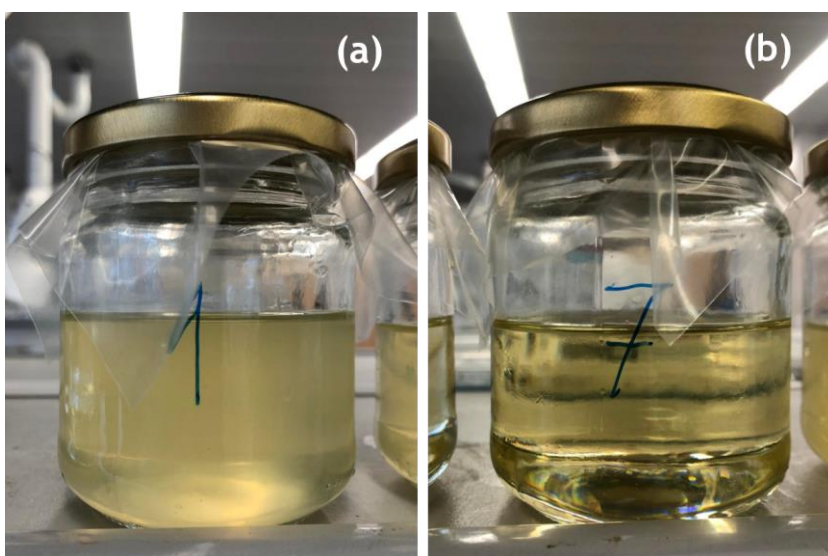


Figura 4 - (a) Solução de butanol com partículas aditivo em suspensão. (b) Solução totalmente diluída de um aditivo em nafta.

3.2 Software HSPiP: Determinação dos HSP

Pela observação das suspensões/misturas realizadas para cada uma das matérias-primas em estudo, foram atribuídas classificações a cada um dos solventes, de forma a ordena-los

conforme a afinidade que mostraram ter com o pigmento, talco ou aditivo em causa. As classificações respeitaram uma escala de solubilidades de 1 a 6, sendo que a pontuação mais baixa correspondeu ao solvente mais compatível com a matéria-prima em análise e que, com o avanço da escala, a afinidade é decrescente.

A ferramenta de cálculo dos parâmetros de solubilidade utilizada foi o *software* HSPiP. Começou por se criar uma lista com os solventes utilizados neste estudo, como se pode observar na Figura 5, e, ao se transferir as avaliações de cada solvente para a coluna “score” do programa, este fornece uma estimativa da esfera de solubilidade das matéria-primas e dos respetivos HSP.

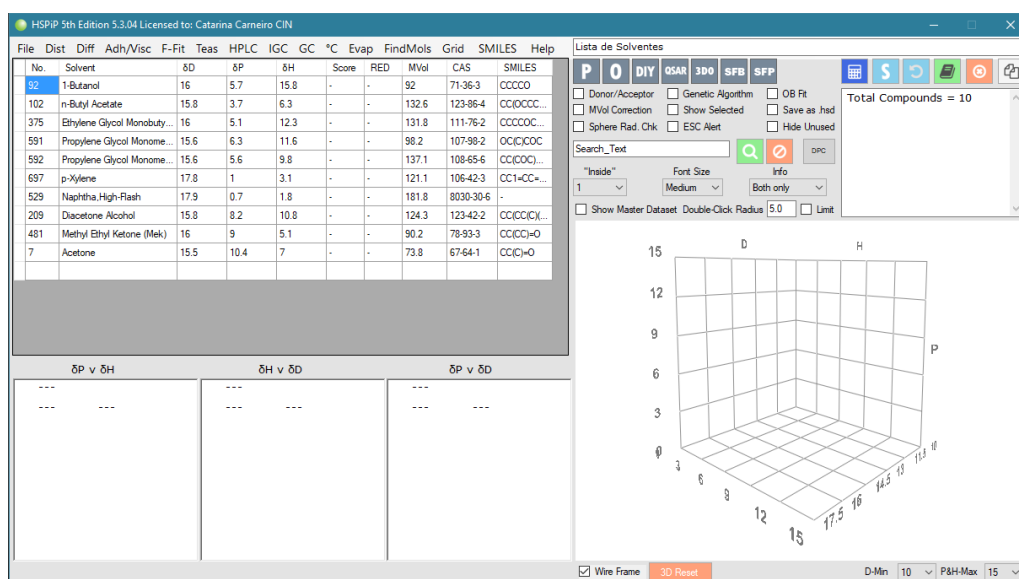


Figura 5 - Programa HSPiP com a lista dos solventes estudados

O programa apenas consegue chegar a resultados caso haja, no mínimo, dois solventes com valores de HSP conhecidos dentro da esfera de solubilidade do material em estudo. Por definição, o programa apenas inclui nela os solventes que apresentem classificação de 1^[11]. Contudo, na opção “inside”, é possível selecionar valores mais elevados de pontuação que se deseje incluir dentro da esfera.

No estudo dos pigmentos e dos aditivos, teve de se aumentar a margem de inclusão para 2, uma vez que, apesar de esta alteração resultar numa estimativa de parâmetros menos conservadora, há casos de matérias-primas em que não se observou solubilização total, ou seja, classificação 1, em mais do que um solvente. Nos talcos, por sua vez, optou por se incluir na esfera os solventes de avaliação inferior ou igual a 3, tendo em conta que a sedimentação no estudo dos talcos foi mais notória e ocorreu com maior frequência.

De forma a manter a coerência e se realizar uma comparação coesa, o valor da margem de inclusão que se escolhe para um cálculo tem de se manter nos restantes cálculos do mesmo ensaio. Isto é, mesmo que haja dois ou mais solventes com classificação 1 na análise de

determinado pigmento, se houver um pigmento que requeira o aumento da margem de inclusão para 2, esta condição tem de se manter para todos os restantes pigmentos, por exemplo.

3.3 Controlo de qualidade

3.3.1 Ajuste de viscosidades

Ford 4

Os viscosímetros tipo Copo Ford são equipamentos desenvolvidos para obter resultados referentes à viscosidade de fluídos newtonianos consequente do seu tempo de escoamento. Existem cinco tipos de Copos Ford distintos que se diferenciam pela dimensão do orifício através do qual o fluido é escoado, dados que se encontram padronizados na norma ASTM D 1200^[14]. O copo utilizado neste trabalho foi o Copo Ford nº4, apresentado na Figura 6.



Figura 6 - Viscosímetro Copo Ford nº4, com e sem suporte^[15].

O procedimento consiste no enchimento total do copo com fluido com o orifício inicialmente bloqueado, de maneira que não ocorra escoamento. Quando este é libertado, o tempo que o volume do líquido demora a escoar por completo pelo orifício do copo é contabilizado, com o auxílio de um cronómetro. Consequentemente, o resultado da viscosidade advindo desta metodologia é dado em segundos.

Este método foi o utilizado na medição da viscosidade dos primários epóxis anticorrosivos (caso de estudo 1).

Stormer

Para a medição da viscosidade no caso das bases tintométricas (caso de estudo 2), foi utilizado um viscosímetro de Stormer, tal como o que encontra na Figura 7, seguindo uma norma de ensaio interna^[16]. Resumidamente, o equipamento determina a massa de produto necessária para provocar um movimento de rotação de 200 rpm das pás do viscosímetro, que

podem ser observadas na Figura 7, quando imersas na tinta em estudo. Os valores da viscosidade são imediatamente fornecidos no visor do aparelho, expressos em UK (Unidades Krebs).



Figura 7 - Viscosímetro de Stormer^[17]

3.3.2 Força corante e brilho

Força corante

Atualmente, a cor de maior parte das tintas é obtida através da mistura de bases tintométricas e pastas corantes, também designadas de dispersões de pigmentos, recorrendo a um sistema, no qual consta uma diversidade de bases e corantes. Este sistema possui a capacidade de encontrar uma combinação para a cor desejada de uma forma eficaz e quase imediata.

O estudo da força corante das bases tintométricas é, portanto, uma etapa fundamental após o fabrico deste tipo de produtos. Com base na norma interna da CIN indicada para este ensaio^[18], força corante define-se como o parâmetro que quantifica a capacidade que determinado pigmento/corante tem de fazer sobressair a sua cor quando misturado numa base branca. Uma vez que este ensaio tem por fundamento a comparação da amostra em análise com um padrão previamente definido, o resultado é uma percentagem, sendo que um valor de 100% é atribuído a uma amostra idêntica ao seu padrão.

A etapa da moagem tem uma grande importância no fabrico destas bases, uma vez que não só a alteração do tipo de pigmento e quantidade utilizados resultam numa variação da força corante, mas também o grau de moagem do pigmento tem um impacto no resultado deste ensaio^[19]. Quanto mais moído estiver o pigmento, maior será o valor da força corante, uma vez que partículas de menor dimensão possuem maior facilidade em absorver a luz, o que

resulta numa cor mais forte. A Figura 8 consiste num esquema que ilustra, então, o impacto da moagem na força corante.

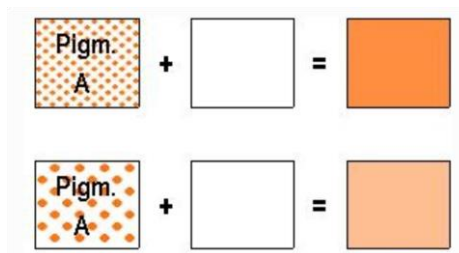


Figura 8 - Influência da moagem no resultado da força corante (Adaptada de [20]).

Antes da medição do valor da força corante, é usual que se realize um teste de *rub-out*, com o objetivo de averiguar a existência de flutuação de cor, ou seja, é um ensaio que permite avaliar se o pigmento se encontra distribuído uniformemente por toda a película. Este ensaio consiste em esfregar uma pequena área do filme de tinta ainda molhado com um dedo, isto é, cria-se uma mistura homogênea dos diferentes pigmentos nesta área. A instabilidade do pigmento é confirmada caso haja uma evidente diferença de cor entre a área em que se realizou o teste e a tinta circundante^[13].

Brilho

No caso das bases satinadas, para além da força corante, o brilho é também um parâmetro crucial a ser medido na fase do controlo de qualidade. Este define-se como uma propriedade ótica caracterizada pela sua capacidade para refletir luz^[21].

Neste trabalho, a determinação do brilho respeitou a norma internacional ISO 2813:2016^[22], na qual se encontra estabelecido que o valor do brilho corresponde à razão entre o fluxo luminoso refletido pela amostra e o refletido por um padrão para um ângulo de reflexão especificado. O medidor de brilho utilizado nos ensaios e o respetivo padrão mencionado anteriormente estão representados na Figura 9.



Figura 9 - Medidor de brilho com respetivo padrão (placa de vidro negro).

De forma a obter o valor do brilho, a luz incide na superfície do revestimento aplicado numa placa de aço, sob um determinado ângulo, e é refletida e recebida por uma lente, sob o mesmo ângulo, e focada num fotodetector. Dependendo do grau do brilho da superfície da amostra, podem ser consideradas três geometrias distintas: 20°, 60° e 85°. Estes valores equivalem ao ângulo que o feixe incidente faz com a perpendicular à superfície em ensaio, como está representado da Figura 10.

A geometria utilizada na medição do brilho das bases satinadas foi a de 60°, uma vez que se trata de um produto semi-brilhante.

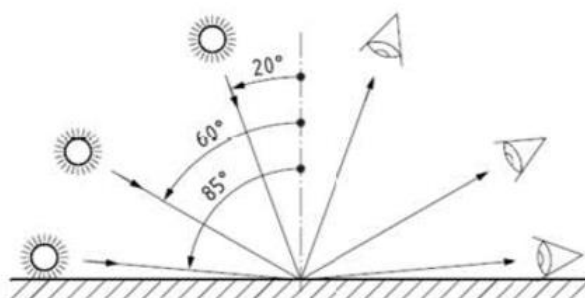


Figura 10 - Ângulos de medição^[22].

3.3.3 Ensaios de estabilidade acelerada

Com o objetivo de testar a estabilidade das formulações reproduzidas, tanto primários como bases, uma amostra de cada um dos produtos, tanto dos originais como dos experimentais, foi sujeita a um processo acelerado baseado no seu aquecimento em recipiente fechado. Este tipo de ensaio denomina-se de ensaio de estabilidade acelerada e permite avaliar a capacidade de conservação de determinadas características, tais como a viscosidade e o grau de moagem, quando sujeitos a armazenamento prolongado.

Seguindo a norma interna da empresa^[23] para este género de ensaios, recipientes com aproximadamente um litro de produto foram colocados, devidamente tapados, numa estufa a 40°C durante 30 dias. Quando terminado este período de tempo, os frascos foram retirados das estufas e, após arrefecerem, verificou-se se tinha ocorrido sedimentação, alteração de cor, separação de fases visível, ou alteração na viscosidade, densidade ou grau de moagem, que pusesse em causa a estabilidade e qualidade do produto.

No entanto, deve-se também averiguar se, através de agitação mecânica, há possibilidade de voltar a homogeneizar perfeitamente o produto sem que este tenha alterado significativamente as suas características, uma vez que há produtos, como por exemplo os que apresentam grande quantidade de matérias-primas sólidas, em que a separação de fases é expectável, sendo, contudo, facilmente reversível com a homogeneização da mistura. Na Figura 11 encontra-se um exemplo do que é uma amostra com separação de fases.

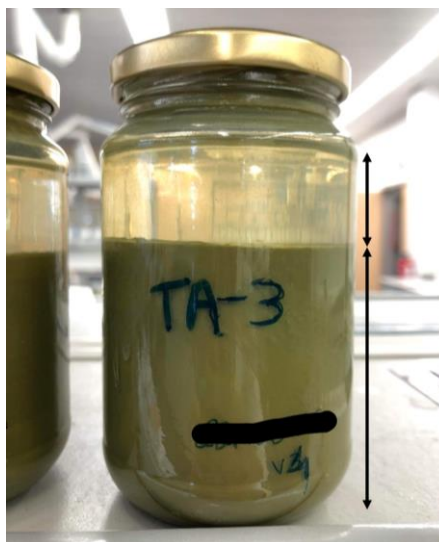


Figura 11 - Amostra de um primário com separação de fases após o ensaio de estabilidade.

Por outro lado, um declínio no grau de moagem, por exemplo, após um ensaio de estabilidade é algo irreversível e, portanto, é uma alteração grave caso ocorra em alguma amostra. O valor do grau de moagem, ou grau de dispersão, indica o quão dispersos os pigmentos e cargas, ou seja, os pós, constituintes do produto se encontram no meio. Um baixo grau de dispersão pode originar um aspeto de película granular, pelo que este é um resultado consideravelmente reprovável.

3.4 Ensaios de envelhecimento acelerado

Uma vez que o primário epóxi se trata de um produto com propriedades anticorrosivas, foram colocadas amostras em duplicado de cada versão do produto estudado em ensaios de envelhecimento acelerado, tanto em nevoeiro salino como em câmara de humidade. As amostras em questão consistem em aplicações do próprio produto com pistola de projeção, sobre chapa de ferro liso, com espessuras semelhantes compreendidas num intervalo predefinido.

Os ensaios tiveram duração total de 720 horas, tendo sido realizadas avaliações semanais ao longo do seu decorrer, de acordo com o apresentado na Tabela 5, com vista a tirar conclusões acerca do desempenho anticorrosivo de cada uma das formulações.

Tabela 5 - Avaliações realizadas às amostras em ensaios de envelhecimento acelerado.

Observações	1ª observação	2ª observação	3ª observação	Observação final
Tempo após o início do ensaio (horas)	170	340	510	720

Nestes ensaios, foram avaliadas a corrosão e o empolamento generalizados, de acordo com a norma ISO 4628^[24], ao longo das quatro marcas de tempo da Tabela 5. Além desses

parâmetros, nas amostras sujeitas a ensaios de câmara de humidade, foi também testada a aderência quadrícula, um ensaio que permite avaliar a aderência do revestimento ao substrato, chapa de ferro liso, seguindo a norma ISO 2409:2013^[25].

Antes dos ensaios nevoeiro salino, foi aplicado um corte horizontal de 2 milímetros em todas as amostras e determinaram-se a corrosão e delaminação no corte, também de acordo com a norma ISO 4628^[24].

3.4.1 Nevoeiro salino

Os testes em câmaras de nevoeiro salino, globalmente designados por testes *Neutral Spray Salt* (NSS), têm como principal objetivo simular o ambiente marítimo e, uma vez que este se trata de um ambiente altamente agressivo para metais, estes ensaios são usualmente aplicados em revestimentos com propriedades anticorrosivas, permitindo uma avaliação direta e relativamente rápida do seu desempenho quando exposto a condições extremas.

Os ensaios decorreram numa câmara de nevoeiro salino semelhante à apresentada na Figura 12, seguindo as condições definidas na norma ISO 9227:2017^[26]. Segundo esta norma, as amostras, quando colocadas na câmara mencionada, são expostas a um ambiente com uma temperatura e humidade constantes de 35 °C e 100 %, respetivamente, enquanto são pulverizados uniforme e continuamente por uma solução de cloreto de sódio de concentração (50 ± 5) g/L e pH compreendido entre 6,5 e 7,2.



Figura 12 - Aparelho de nevoeiro salino^[27].

3.4.2 Câmara de humidade

Os testes em câmaras de humidade têm como principal finalidade reproduzir os efeitos de intempérie que ocorrem quando os materiais são expostos em ambientes reais. A humidade é

muitas vezes a causa de danos em revestimentos, pelo que a realização de ensaios com capacidade de simular condições de humidade extremas revelam informações importantes acerca da qualidade e durabilidade dos produtos.

A atmosfera destes podem tanto apresentar condições de humidade constante (CH), humidade e temperatura alternadas (AHT) ou temperatura alternada (AT). Nesta dissertação, os ensaios decorreram com humidade constante (CH), numa câmara de humidade semelhante à apresentada na Figura 13, na qual as amostras estiveram expostas a um ambiente de temperatura e humidade constantes de $(40 \pm 3)^\circ\text{C}$ e 100 %, respetivamente, de acordo com a norma 6270-2:2018^[28].



Figura 13 - Câmara de humidade^[29].

4 Resultados e Discussão

4.1 Cálculo dos HSP e esferas de solubilidade

4.1.1 Caso de estudo 1: Primário epóxi anticorrosivo

Pigmentos

Nas Tabelas A.1 a A.6 dos apêndices, pode-se consultar o registo fotográfico das misturas associadas aos ensaios de cada um dos pigmentos estudados, bem como as classificações que foram atribuídas a cada solvente nas várias marcas de tempo. O pigmento PA-0 é o pigmento padrão, ou seja, o pigmento que consta na formulação atual do primário. Por este motivo, os seus resultados serviram de referência para os restantes pigmentos a ensaiar.

Após se verificar que a sedimentação dos pigmentos ocorria a velocidades diferentes de caso para caso, colocou-se a dúvida relativamente à marca de tempo que deveria ser considerada na leitura final, ou seja, quais classificações deveriam ser inseridas no programa para o cálculo dos valores HSP, de forma a que fosse possível realizar uma análise comparativa precisa com pontuações justas e coerentes.

Procurou-se distinguir não só as misturas que sedimentaram imediatamente daquelas que sedimentaram após algum tempo, como também distinguir misturas que se mantiveram homogêneas durante todo o tempo de observação daquelas que começaram homogêneas, mas se tornaram heterogêneas pouco tempo depois.

Utilizando os resultados do pigmento PA-0 como referência, concluiu-se que o tempo de 30 minutos seria o mais correto a considerar na avaliação das misturas com pigmentos. Na Figura 14, pode-se observar o gráfico da evolução das classificações das suspensões ao longo do tempo do pigmento PA-0 com os diferentes solventes.

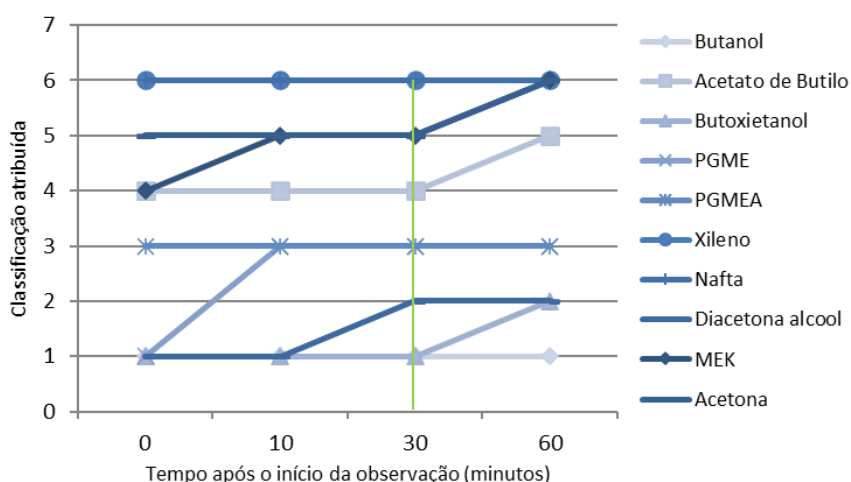


Figura 14 - Evolução das classificações das misturas com PA-0 em função do tempo.

Os valores dos HSP, assim como o raio da esfera de solubilidade relativos a cada pigmento, calculados através do programa HSPiP estão indicados na Tabela 6 - Parâmetros de solubilidade de Hansen, raio das esferas de solubilidade e RED relativo à esfera do PA-0 de cada um dos pigmentos..

Tabela 6 - Parâmetros de solubilidade de Hansen, raio das esferas de solubilidade e RED relativo à esfera do PA-0 de cada um dos pigmentos.

Pigmento	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	Raio da esfera	RED (em comparação com o PA-0)
PA-0	16,73	7,92	13,73	3,5	0,00
PA-1	15,90	7,21	13,42	2,9	0,37
PA-2	15,94	6,73	13,22	2,9	0,41
PA-3	15,85	7,19	13,43	2,9	0,39
PA-4	15,62	6,61	13,86	2,3	0,52
PA-5	16,77	7,90	13,66	3,5	0,02

O RED corresponde à razão entre a distância a que os HSP de duas matérias-primas se encontram e o raio da esfera da matéria-prima de referência, sendo neste caso o pigmento PA-0. Desta forma, os pigmentos que apresentam menor valor de RED são os que têm parâmetros mais próximos dos parâmetros do pigmento PA-0, como se pode comprovar pela Figura 15.

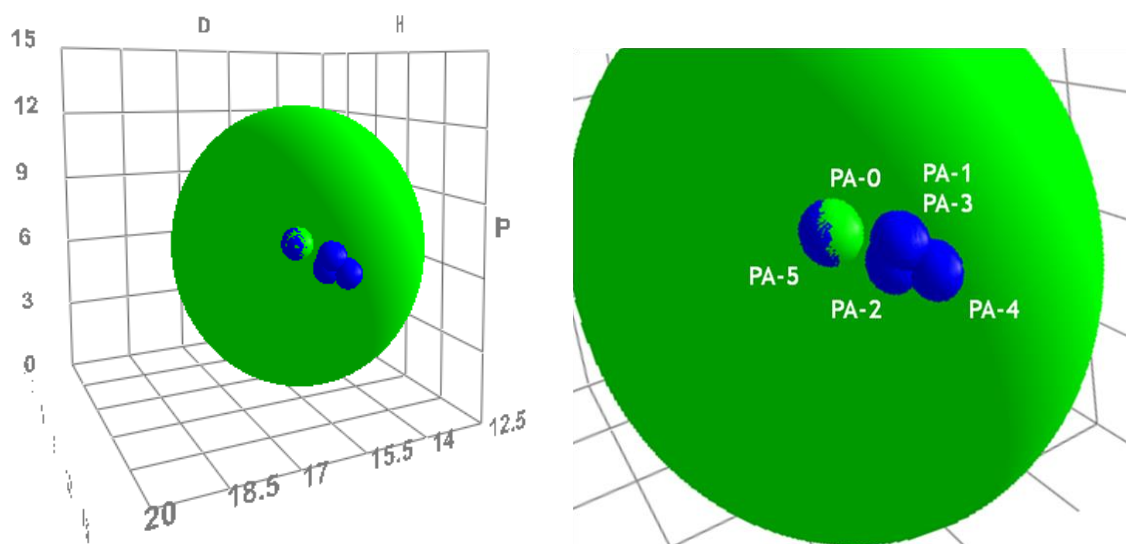


Figura 15 - Esfera de solubilidade do pigmento PA-0 do programa HSPiP e parâmetros de solubilidade dos restantes pigmentos representados no espaço, com diferentes ampliações.

O ponto verde no centro da esfera de solubilidades corresponde ao centro da esfera, ou seja, aos parâmetros de solubilidade do pigmento PA-0, sendo os pontos azuis relativos aos outros pigmentos. Como se pode observar, existe um ponto azul quase sobreposto ao verde, alusivo

ao pigmento PA-5, o que reflete o valor de RED próximo de zero e a semelhança entre os seus valores HSP em comparação com os do pigmento padrão.

Apesar de todos os valores de RED serem baixos, os pigmentos PA-1, PA-2, PA-3 e PA-4 distanciam-se dos outros dois devido ao parâmetro δ_D , uma vez que os valores de δ_P e δ_H são todos relativamente semelhantes entre si, o que também se pode verificar no referencial da Figura 15. Além disso, pode-se constatar também que os pigmentos PA-1 e PA-3 ficam sobrepostos, mesmo ampliando no espaço, quando são representados no referencial, dada a semelhança dos seus valores de δ_P e δ_H , como se pode confirmar pela Tabela 6.

Pela análise dos resultados, conclui-se que a melhor alternativa ao pigmento atual é o PA-5, seguindo-se os pigmentos PA-1, PA-3 e PA-2, por esta ordem. O PA-4 foi o que demonstrou ter menor afinidade com o pigmento padrão, ainda assim com um valor de RED de 0,52, o que se traduz numa compatibilidade razoável. Como os pigmentos avaliados se tratam de pigmentos anticorrosivos, todos incluem fosfato de zinco na sua formulação, pelo que, dada a similaridade das composições químicas, a proximidade entre HSP é coerente e expectável.

Talcos

Nas tabelas B.1 a B.5 dos apêndices, pode-se consultar o registo fotográfico das misturas associadas aos ensaios de cada um dos talcos, bem como as classificações que foram atribuídas a cada solvente nas várias marcas de tempo. O talco TA-0 é a referência, ou seja, o talco que consta nas formulações do produto atual.

Tal como no ensaio dos pigmentos, foi necessário escolher a marca de tempo com as classificações mais pertinentes para o cálculo dos HSP. Utilizando os resultados do talco TA-0 como referência, concluiu-se que o tempo da meia hora seria, novamente, o mais correto a considerar na avaliação final das soluções. Na Figura 16, pode-se observar os gráficos da evolução das classificações das soluções dos talcos.

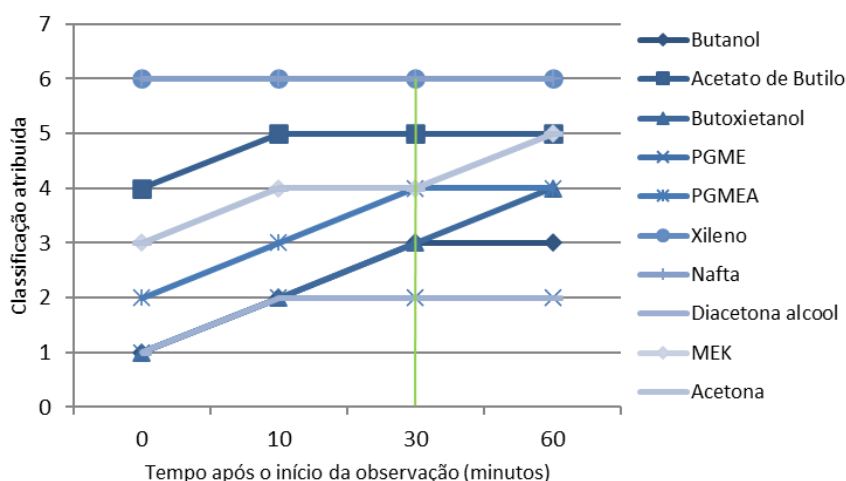


Figura 16 - Evolução das classificações das misturas com o talco TA-0 em função do tempo.

Os valores dos HSP, assim como o raio da esfera de solubilidade relativos a cada talco estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros de solubilidade de Hansen, raio das esferas de solubilidade e RED relativo à esfera do TA-0 de cada um dos talcos.

Talco	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	Raio da esfera	RED (em comparação com o TA-0)
TA-0	15,96	6,69	13,09	2,9	0,00
TA-1	15,84	7,52	10,58	5,7	0,53
TA-2	15,93	9,84	9,26	4,3	0,99
TA-3	16,08	6,97	13,35	2,9	0,09
TA-4	18,67	6,85	7,65	7,3	1,54

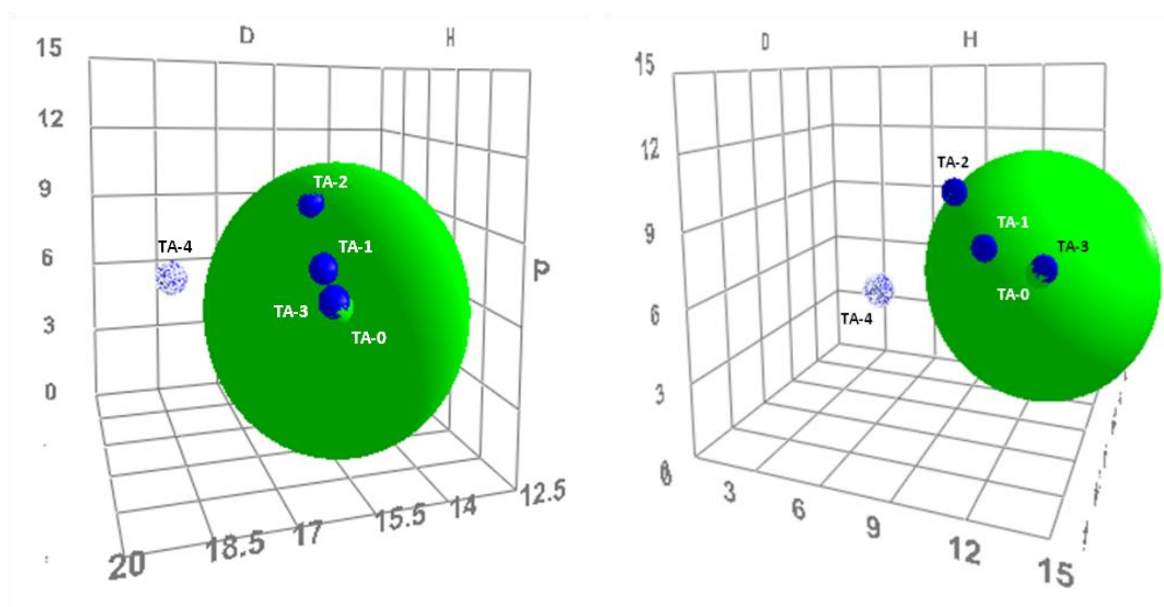


Figura 17 - Esfera de solubilidade do talco TA-0 de duas perspectivas diferentes no programa HSPiP e parâmetros de solubilidade dos restantes talcos representados no espaço.

Pela análise dos resultados, conclui-se que a melhor alternativa ao talco em questão é o TA-3. Os HSP calculados para este talco são tão idênticos aos do talco da formulação, que, ao serem representados no espaço, aparecem quase sobrepostos. Como se pode observar pela Figura 17, valores de RED próximos de 1 refletem matérias-primas com HSP no limite da esfera de solubilidade da matéria-prima padrão, como é o caso do talco TA-2. Tendo em conta que valores de RED maiores que 1 correspondem a talcos excluídos da esfera de solubilidades de TA-0, TA-4 é aparentemente o único talco incompatível com o talco padrão.

4.1.2 Caso de estudo 2: Bases tintométricas de poliuretano

Dióxido de titânio

No estudo das duas bases de poliuretano, previamente ao cálculo dos HSP dos aditivos, aferiram-se também os HSP do dióxido de titânio, o pigmento branco presente na formulação destas bases, com o objetivo de analisar a sua relação com os dispersantes em estudo, uma vez que uma das funções mais determinantes dos aditivos/dispersantes no produto é atuar como facilitador ao dispersar e desagregar o pigmento nas etapas de dispersão e moagem, promovendo uma melhor estabilidade do sistema.

O registo fotográfico e classificação das misturas com o dióxido de titânio até aos 60 minutos apresentam-se na tabela C.1 dos anexos. Até à marca de 120 minutos continuou a classificar-se as suspensões, mas esses dados apenas podem ser consultados na Figura 18.

À semelhança do procedimento seguido no caso de estudo 1, pretendeu-se escolher um tempo que permitisse atribuir pontuações coerentes e diferenciadoras, de forma a que fosse possível uma análise comparativa justa e realista. Pela observação da evolução das classificações ao longo do tempo (Figura 18), concluiu-se que o tempo dos 60 minutos seria o mais correto a considerar na avaliação final das suspensões, uma vez que era o que permitia uma melhor distinção entre solventes.

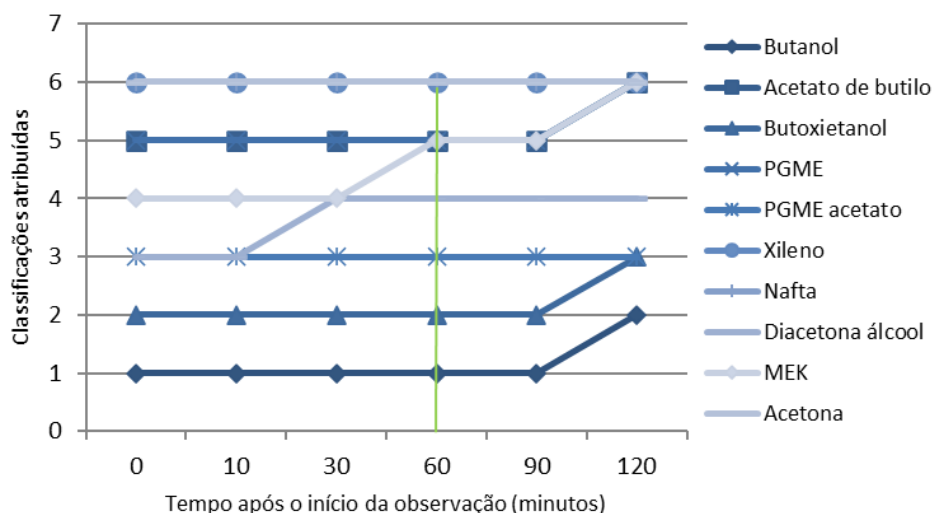


Figura 18 - Gráfico com a evolução das classificações das soluções com o dióxido de titânio em função do tempo.

Os valores dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen, assim como o raio da esfera de solubilidade encontram-se na Tabela 8. A esfera de solubilidades encontra-se na Figura 19.

Tabela 8 - Parâmetros de solubilidade de Hansen e raio da esfera de solubilidade do dióxido de titânio.

	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	Raio da esfera
Dióxido de titânio	13,85	3,77	14,14	5,0

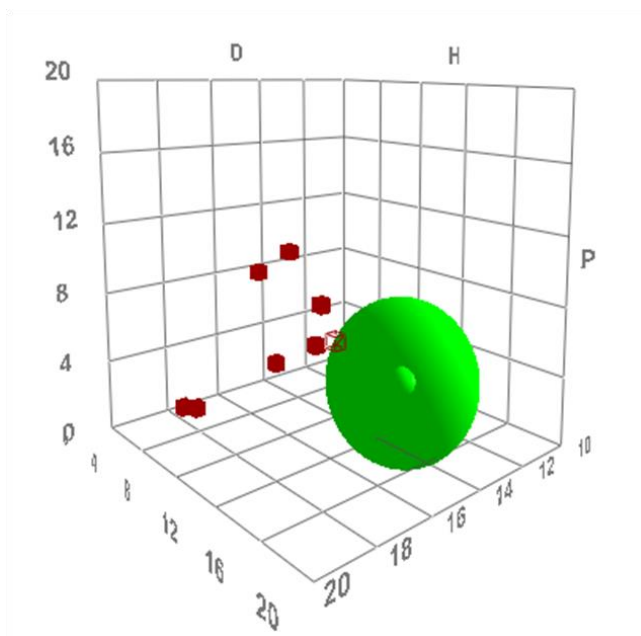


Figura 19 - Esfera de solubilidade do dióxido de titânio (esfera verde) no referencial do programa HSPiP e solventes utilizados no cálculo representados no espaço de solubilidades de Hansen (cubos vermelhos).

Dispersantes/Aditivos

No que diz respeito à análise e comparação dos dispersantes, o primeiro inconveniente a surgir neste ensaio prendeu-se com o carácter inconclusivo dos resultados dos aditivos AM-1 e AM-6. O AM-6 consiste num fluído muito viscoso e, primeiramente, com 5 gramas, resultou em misturas macroscopicamente idênticas com os diversos solventes utilizados. Experimentou-se adicionar mais 15 gramas no butanol, xileno e acetona (três solventes distintos) e misturou-se as soluções com o auxílio de uma espátula. As três soluções ficaram com a mesma aparência, pelo que se declarou o ensaio inconclusivo. Tal procedimento foi replicado para o aditivo AM-1 e, mais uma vez, nenhuns resultados significativos foram observados.

Concluiu-se, portanto, que, de forma a aferir os seus HSP, estes dois aditivos precisariam de ser avaliados com um gama de solventes que abrangesse valores de HSP diferentes dos abrangidos pela gama de solventes considerada. No entanto os solventes já tinham sido escolhidos tendo em conta a variedade de HSP, pelo que, ao não haver possibilidade de uma análise diferente, simplesmente se procedeu ao estudo das restantes alternativas de aditivos, colocando-se aquelas duas de parte.

No estudo dos dispersantes não foi necessário analisar a evolução das misturas ao longo do tempo, visto que, tendo em conta a ausência de sedimentação, estas se mantinham constantes no curso do ensaio.

Os valores de HSP e raios da esfera estimados para cada aditivo podem ser consultados na Tabela 9, assim como os valores RED que dizem respeito à comparação destes com o AM-00 e com o AM-01.

Tabela 9 - Parâmetros de solubilidade de Hansen, raio das esferas e valores de RED relativos às esferas dos AM-00 e AM-01 de cada um dos aditivos.

Aditivos	δ_D (MPa^{1/2})	δ_P (MPa^{1/2})	δ_H (MPa^{1/2})	Raio da esfera	RED (relativos a AM-00)	RED (relativos a AM-01)	RED (relativos a TiO₂)
AM-00	16,88	2,32	3,98	3,5	0,00	2,13	2,38
AM-01	16,11	5,31	14,06	1,8	2,13	0,00	0,96
AM-2	15,68	7,19	11,01	1,1	1,78	0,74	1,18
AM-3	15,91	6,63	13,22	2,9	2,08	0,32	1,02
AM-4	15,98	7,00	8,67	4,1	1,37	1,13	1,53
AM-5	20,63	7,67	10,12	11,2	2,21	2,03	2,93

A esfera calculada para o aditivo AM-5 é aquilo que Steven Abbott e Charles Hansen consideram uma má esfera de solubilidades de Hansen, de acordo com o descrito no eBook auxiliar ao programa HSPiP^[11]. Isto porque, sempre que se seleciona a opção de calcular do *software*, esta aparece num sítio diferente do referencial. Tal acontece quando não existem solventes, compatíveis ou incompatíveis, suficientes à volta do centro da esfera de forma a estimar um resultado exato. Neste caso, o aditivo AM-5 tem δ_D próximo de 20 MPa^{1/2} e δ_P aproximadamente igual a 13 MPa^{1/2}, mas, como na gama de solventes utilizados não há valores de δ_D superiores a 17,9 MPa^{1/2} nem de δ_P superiores a 10,4 MPa^{1/2}, torna-se impossível estimar o valor exato destes parâmetros.

Tendo por base os HSP seria difícil arranjar alternativa viável para o aditivo AM-00, uma vez que este apresenta componentes polar e de pontes de hidrogénio significativamente mais reduzidas do que qualquer outro estudado. Os valores de RED comprovam tal constatação ao serem todos superiores a 1.

Consoante os resultados obtidos para o aditivo AM-01, a probabilidade de encontrar alguma alternativa aparenta ser superior. De facto, concluiu-se que os aditivos AM-3 e AM-2 seriam dispersantes compatíveis, apresentando valores de RED de 0,32 e 0,74, respetivamente.

Em relação à comparação dos valores HSP dos aditivos com os do dióxido de titânio, observa-se que o aditivo AM-01, presente na formulação, é o que apresenta maior compatibilidade

com ele, o que corrobora a teoria subjacente aos HSP. Contudo, o outro aditivo que faz parte a formulação (AM-00), cujos valores HSP estimados também eram díspares dos restantes aditivos analisados, apresenta um valor de RED elevado, tendo menor afinidade com o dióxido de titânio, de acordo com este raciocínio. A esfera de solubilidade do dióxido de titânio encontra-se representada na Figura 20, assim como valores HSP de todos os aditivos estudados, devidamente identificados.

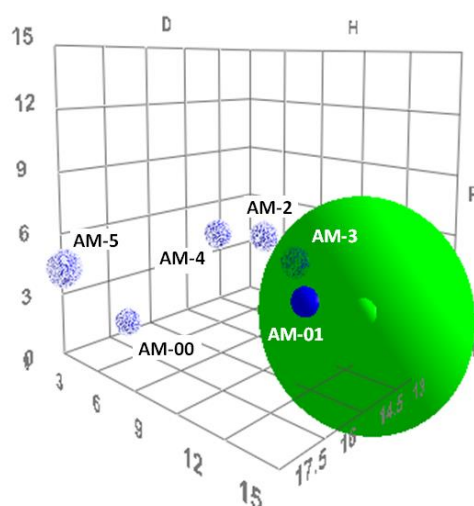


Figura 20 - Valores HSP do dióxido de titânio representados num referencial 3D, juntamente com os HSP estimados para os aditivos.

4.2 Reprodução de formulações e controlo de qualidade

4.2.1 Caso de estudo 1: Primário epóxi anticorrosivo

Como no primeiro caso de estudo se pretendia testar a substituição do pigmento anticorrosivo, PA-0, e de um talco, TA-0, presentes na formulação original do primário, foram estimados os HSP de cinco pigmentos anticorrosivos micrométricos, PA-1, PA-2, PA-3, PA-4 e PA-5, e de quatro talcos, TA-1, TA-2, TA-3 e TA-4, pela observação e avaliação do comportamento destes quando postos em contacto com diferentes solventes. Após a análise e comparação dos valores aferidos, procedeu-se à reprodução das formulações alternativas, com o objetivo de averiguar e tirar conclusões acerca da viabilidade da metodologia da determinação dos HSP na seleção de matérias-primas.

4.2.1.1 Substituição do pigmento anticorrosivo

Num estágio anterior na CIN, já havia sido estudada a substituição do pigmento PA-0 na mesma formulação do primário epóxi. Nesse estudo, foi realizada a substituição direta do pigmento anticorrosivo na formulação pelos mesmos pigmentos alternativos analisados nesta

dissertação e a compatibilidade/proximidade entre pigmentos foi avaliada no controlo de qualidade, através de ensaios de estabilidade e de envelhecimento acelerado^[30].

Uma vez que a reprodução de formulações com os pigmentos alternativos tinha como único objetivo, neste estudo, a validação do método da determinação dos HSP, através da comparação do desempenho das diferentes versões com os valores dos parâmetros aferidos para cada pigmento, optou-se por se analisar os resultados previamente obtidos nesse estudo anterior para comparação com os valores HSP estimados para os pigmentos.

Ensaio de estabilidade acelerada

Após permanecerem durante 30 dias numa estufa de 40°C, as amostras de cada um dos primários foram analisadas, considerando as oscilações na viscosidade como principal indicador de estabilidade. Assim, a viscosidade medida no final do ensaio foi comparada com o valor que tinha sido aferido no início.

O que mais sobressaiu foi a alteração de viscosidades associada à formulação com o pigmento PA-1, pelo que este demonstrou um aumento bastante acentuado na viscosidade, em comparação com o produto padrão (com PA-0) e com as restantes versões. Tal comportamento acusa falta de estabilidade por parte desse produto.

Tal como foi concluído pelos resultados obtidos na determinação dos HSP dos pigmentos (Tabela 6 da secção 4.1.1), o pigmento PA-5 é o que apresenta maior afinidade química com o pigmento do primário original (PA-0), tendo sido aferido um valor de RED de aproximadamente 0 associado a este pigmento. Os dados observados acerca da viscosidade são coerentes com o cálculo de HSP previamente apresentado, uma vez que a formulação com PA-5, além de ser o produto experimental que revelou maior estabilidade, é também aquele que demonstrou um comportamento idêntico ao exibido pelo produto original.

Deste modo, os resultados obtidos no ensaio de estabilidade acelerada dos primários com substituição do pigmento anticorrosivo corroboram a teoria dos parâmetros de solubilidade de Hansen.

Ensaio de envelhecimento acelerado

Uma vez que se está a estudar um produto com propriedades anticorrosivas, é crucial estudar o desempenho deste quando sujeitas a condições extremas, como aquelas que são simulados nos ensaios de envelhecimento acelerado. Assim, amostras em duplicado, aplicadas num substrato de aço, foram colocadas em nevoeiro salino e câmara de humidade durante 720 horas. Foram avaliados cinco parâmetros distintos em todas as amostras sujeitas a ensaio, de acordo com a norma ISO 4628^[24]: corrosão generalizada; empolamento generalizado; corrosão no corte; delaminação no corte; aderência quadrícula, determinada 24 horas após o término do ensaio.

Nos resultados de nevoeiro salino, a versão com PA-3 sobressaiu pela negativa, uma vez que desenvolveu um grau de empolamento generalizado consideravelmente superior ao observado nas amostras do produto padrão com PA-0, bem como ao observado nas restantes versões experimentais do primário. As versões que revelaram melhor desempenho neste ensaio foram as dos pigmentos PA-2 e PA-5, uma vez que estes apresentavam menor corrosão e delaminação do corte, em comparação, tanto com as outras versões, como com o primário original.

Em contrapartida, nos resultados da câmara de humidade, o pigmento PA-2 não apresentou um desempenho satisfatório, uma vez que as amostras apresentaram um empolamento de maior grau em comparação com as amostras do primário com PA-0, tendo-se observado bolhas de maior diâmetro e em quantidade superior. Para além disso, revelou também maior corrosão e delaminação no corte e, em termos de aderência quadrícula, o resultado obtido destacou-se pela negativa, tendo sido a única versão do produto a apresentar a pior classificação neste ensaio.

O pigmento PA-5, pela sua vez, manteve resultados coerentes aos observados no nevoeiro salino e ensaio de estabilidade, pelo que foi a versão do produto que demonstrou melhor desempenho ao longo dos três ensaios aos quais estes foram submetidos, exibindo consistentemente um comportamento muito semelhante ao observado no produto padrão, com PA-0. Uma vez que este era o pigmento com um RED muito próximo de 0, ou seja, o mais idêntico ao presente no produto actual, pode-se concluir que as conclusões acerca dos resultados obtidos nos ensaios relativos à substituição dos pigmentos, compiladas na Tabela 10, corroboram a teoria de Hansen e fundamentam a utilidade dos HSP.

Tabela 10 - Resumo das conclusões retiradas após a análise dos resultados obtidos na substituição do pigmento anticorrosivo no primário epóxi.

Pigmento	PA-0	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5
RED	Padrão	0,37	0,41	0,39	0,52	0,02
Estabilidade acelerada		PIOR DESEMPENHO	DESEMPENHO RAZOÁVEL	DESEMPENHO RAZOÁVEL	DESEMPENHO RAZOÁVEL	MELHOR DESEMPENHO
Nevoeiro salino		DESEMPENHO RAZOÁVEL	MELHOR DESEMPENHO	PIOR DESEMPENHO	DESEMPENHO RAZOÁVEL	MELHOR DESEMPENHO
Câmara de humidade		DESEMPENHO RAZOÁVEL	PIOR DESEMPENHO	DESEMPENHO RAZOÁVEL	DESEMPENHO RAZOÁVEL	MELHOR DESEMPENHO

4.2.1.2 Substituição do talco

Por sua vez, no caso dos talcos, foram criadas e reproduzidas quatro novas versões da formulação original, cuja diferença entre elas se assentava no talco utilizado. No que toca à

percentagem de talco adicionada, procedeu-se à troca direta na formulação original, ou seja, não se fez alterações na quantidade de carga no produto.

Após se fabricarem 1,5 quilogramas não só do primário epóxi original, mas também de cada uma das novas versões experimentais deste primário, procedeu-se ao controlo e acerto de viscosidade de cada uma delas, de acordo com a norma ASTM D 1200^[14], alusiva ao método de medição de viscosidades de Copo Ford 4. Apesar da viscosidade da versão com TA-2 se apresentar relativamente abaixo dos valores de referência (Tabela 11), optou-se por se desprezar esta diferença e se prosseguir normalmente com o controlo de qualidade.

Assim, mais alguns parâmetros foram avaliados, de forma a confirmar que todas as formulações estavam isentas de anomalias e se encontravam de acordo com os intervalos de confiança estabelecidos para cada parâmetro (Tabela 11). Os parâmetros controlados no caso deste primário foram: o aspeto físico no final do fabrico; a cor; o aspeto de película, avaliado quando aplicado em chapas de aço; a massa volúmica; a aderência quadrícula, um ensaio que permite testar a aderência do produto ao substrato após aplicado.

Tabela 11 - Valores obtidos no controlo de qualidade e respetivos intervalos de referência.

Parâmetros avaliados	Limites de tolerância	Versão original	Versão com TA-1	Versão com TA-2	Versão com TA-3	Versão com TA-4
Viscosidade Ford 4 (segundos)	55 - 65	62	63	49	58	57
Aspeto físico	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Massa volúmica (g/mL)	1,310 - 1,370	1,358	1,365	1,371	1,361	1,363
Aderência quadrícula	0 - 1	0	0	0	0	0
Aspeto de película	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Cor	OK	OK	OK	OK	OK	OK

Ensaio de estabilidade acelerada

Estando todas as formulações concordantes com o expectável, procedeu-se a colocar uma amostra de cada uma das versões do produto em frascos que viriam a permanecer 30 dias numa estufa a 40°C (ensaio de estabilidade acelerada). O grau de moagem e viscosidade de cada uma delas foram medidos no início e no fim do ensaio (Tabela 12), tendo também sido feita uma avaliação do aspeto físico do produto, de forma a que se pudessem tirar conclusões relativamente à estabilidade de cada uma das versões do primário.

Tabela 12. Grau de moagem e viscosidade das amostras das várias versões no início e fim o ensaio de estabilidade.

Primário fabricado	Grau de moagem		Viscosidade Ford 4		RED (relativamente a TA-0)
	Início	Fim	Início	Fim	
Versão original	6	6	62	83	0,00
Versão com TA-1	6/6,5	6	63	96	0,53
Versão com TA-2	6	5,5	49	67	0,99
Versão com TA-3	6	6	58	79	0,09
Versão com TA-4	6/6,5	4,5/5	57	65	1,54

Todas as amostras submetidas a ensaio apresentavam separação de fases (Figura 21), no entanto, estas foram facilmente homogeneizadas, pelo que essa observação inicial não constituiu um problema. Antes de se medirem as viscosidades após o ensaio, as amostras foram sujeitas a agitação mecânica. Porém, observou-se um aumento destes valores em todas as versões, o que poderia ser expectável tendo em conta as condições do ensaio e não se revelou ser uma alteração problemática, pois não inviabilizava a utilização do produto.



Figura 21 - Separação de fases nas amostras das várias versões do primário epóxi após o ensaio de estabilidade acelerada

A alteração do grau de moagem da versão com TA-2 não é significativa, contudo, a da versão com TA-4 é acentuada e revela uma menor estabilidade nesta formulação. Este resultado é considerado mais crítico comparado com as alterações das viscosidades, uma vez que a recuperação do grau de moagem pode implicar novo processamento do produto, levando a custos de produção indesejáveis, podendo até este ser irreversível.

Os resultados obtidos após os ensaios da estabilidade acelerada são coerentes com os valores de HSP aferidos para estes talcos (última coluna da Tabela 7), uma vez que o TA-4 é o talco

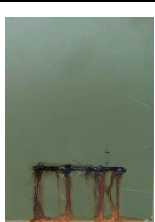
menos compatível com o padrão e o único que não se encontra incluído na esfera de solubilidades do TA-0.

Ensaio de envelhecimento acelerado

Uma vez que se está a estudar um produto com propriedades anticorrosivas, este foi sujeito a ensaios de envelhecimento acelerado, nevoeiro salino e câmara de humidade, que tiveram duração de 720 horas.

No nevoeiro salino, como foi já mencionado no capítulo de Materiais e Métodos, de acordo com a norma ISO 4628^[24], foram avaliados quatro parâmetros: corrosão generalizada; empolamento generalizado; corrosão no corte; delaminação no corte. Os resultados destes parâmetros, bem como imagens do aspeto físico das amostras depois do ensaio estar concluído, encontram-se apresentados da Tabela 13. Estas imagens com maiores dimensões e nitidez podem ser consultadas no Apêndice D, na tabela A.7.

Tabela 13 - Resultados dos ensaios em nevoeiro salino de cada uma das versões associadas aos diferentes talcos após 720 horas.

					
Talco	TA-0	TA-1	TA-2	TA-3	TA-4
RED (relativamente a TA-0)	0,00	0,53	0,99	0,09	1,54
Corrosão Generalizada	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0
Empolamento Generalizado	2(S2)	2(S2)	2(S2)	2(S2)	2(S2)
Corrosão no corte (mm)	2,25	2,50*	2,00	1,50	2,00
Delaminação no corte (mm)	4,00	4,00	3,50	1,50	2,00

*Fissuração na película de corte.

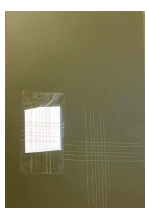
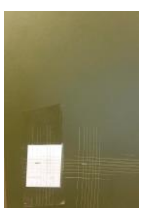
No que diz respeito à corrosão e empolamento generalizados, os resultados foram semelhantes em todas as versões do produto. Apesar dos resultados de corrosão e delaminação corte não terem sido equivalentes entre versões, as diferenças registadas não foram acentuadas o suficiente para que se possa tirar conclusões significativas ou fazer uma distinção clara entre produtos.

Desta forma, não foi possível relacionar os resultados do ensaio de nevoeiro salino com os HSP obtidos anteriormente para os talcos, apenas se pode concluir que o comportamento anticorrosivo do produto não se altera com a substituição do talco TA-0 por qualquer um dos

outros estudados, tendo em conta que os resultados obtidos nas versões experimentais são aproximados dos obtidos na versão padrão.

No caso do ensaio em câmara de humidade, uma menor quantidade de parâmetros foi avaliada, tendo em conta que não se realizou nenhum corte nas amostras sujeitas a este ensaio. Os resultados, bem como imagens do aspeto físico das amostras depois do ensaio estar concluído, são apresentados na Tabela 14. Estas imagens com maiores dimensões e nitidez podem ser consultadas no Apêndice D, na tabela A.7.

Tabela 14 - Resultados dos ensaios em câmara de humidade de cada uma das versões associadas aos diferentes talcos após 720 horas.

					
Talco	TA-0	TA-1	TA-2	TA-3	TA-4
RED (relativamente a TA-0)	0,00	0,53	0,99	0,09	1,54
Corrosão Generalizada	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0	Ri 0
Empolamento Generalizado	2(S2)	1(S2)	1(S1)	1(S1)	1(S1)
Aderência (após 7 dias)	0	1	1	0	1

Como apenas foram avaliados a corrosão e empolamento generalizado, não se denotaram distinções consideráveis entre as diferentes versões, uma vez que, apesar das amostras com TA-0 e TA-1 terem formado empolamento de maior diâmetro (S1 é referente empolamento apenas observadas à lupa, enquanto S2 representa empolamento possíveis de ser observado a olho nu - Figura 22), essa observação não é suficiente para que se possa fazer uma distinção clara entre produtos, uma vez que o empolamento classificado com S2, apesar de apresentar dimensões superiores, continua a ser empolamento de diâmetro bastante reduzido.



Figura 22 - Empolamento 2(S2) numa zona da placa (fotografia com ampliação).

Acerca do ensaio de aderência quadrícula, a conclusão a retirar é semelhante, visto que, apesar de haver amostras com classificações diferentes, ainda assim, são todas bastante próximas entre elas, pelo que não existe nenhum resultado que se diferencie significativamente do padrão. É de salientar, no entanto, que a formulação com TA-3 foi aquela que demonstrou um comportamento mais idêntico ao do produto padrão.

Uma vez que a substituição estudada nestes ensaios incidiu sobre um talco da formulação, e não sobre o pigmento anticorrosivo, como se estudou anteriormente, a impossibilidade de retirar conclusões a partir dos resultados de ensaios de envelhecimento acelerado, cuja finalidade é avaliar o desempenho anticorrosivo do produto, não é preocupante. Os ensaios foram realizados com o intuito de avaliar se a substituição do talco comprometeria as propriedades anticorrosivas cruciais deste primário, no entanto, como o pigmento anticorrosivo que lhe confere esta característica se manteve, o desempenho anticorrosivo não foi posto em causa.

Tabela 15 - Resumo das conclusões retiradas após a análise dos resultados obtidos na substituição do talco no primário epóxi.

Talco	TA-0	TA-1	TA-2	TA-3	TA-4
RED	Padrão	0,53	0,99	0,09	1,54
Estabilidade acelerada		DESEMPENHO RAZOÁVEL	DESEMPENHO RAZOÁVEL	MELHOR DESEMPENHO	PIOR DESEMPENHO
Nevoeiro salino		NÃO SE OBSERVARAM DIFERENÇAS SIGNIFICATIVAS			
Câmara de humidade		NÃO SE OBSERVARAM DIFERENÇAS SIGNIFICATIVAS			

Apesar da ausência de conclusões significativas acerca dos ensaios de envelhecimento acelerado, os resultados obtidos no ensaio de estabilidade acelerada, por sua vez, revelaram-se coerentes com os HSP anteriormente obtidos para estas matérias-primas (Tabela 15), atendendo ao decréscimo do grau de moagem no início e fim do ensaio da amostra com TA-4, o único talco que não se encontra incluído na esfera de solubilidades do talco padrão.

4.2.2 Caso de estudo 2: Bases tintométricas de poliuretano

Tal como no caso de estudo 1, foram também reproduzidas formulações de bases experimentais de acordo com as conclusões tiradas acerca dos resultados de HSP obtidos para cada dispersante.

Uma vez que reproduzir e analisar seis versões de cada produto seria um trabalho demasiado exaustivo e demorado, optou-se por apenas se estudar duas novas versões de cada uma das

bases, para além da original, nas quais se substituiu o aditivo da formulação inicial pelo mais e o menos compatível de cada um dos casos.

Tanto o AM-00 e o AM-01 constam em ambos os produtos em análise, seja a base tintométrica de poliuretano satinada, seja a base brilhante. Assim sendo, de forma a obter resultados coerentes que permitissem tirar conclusões acerca do método da determinação e comparação dos HSP, realizou-se a substituição apenas do dispersante AM-00 na base satinada e, por sua vez, do AM-01 na outra base, pelos aditivos selecionados.

4.2.2.1 Base tintométrica de poliuretano satinada

Após a determinação dos HSP dos seis dispersantes, concluiu-se que o AM-4 e o AM-5 eram, respetivamente, os aditivos mais e menos compatível com o aditivo a substituir na formulação (AM-00), apesar de nenhum destes se encontrar na sua esfera de solubilidades de Hansen.

Para ser testada a substituição do aditivo AM-00, realizaram-se três fabricos da mesma base, um com a composição atual e outras duas versões onde apenas se troca o dispersante em estudo. De forma a ser avaliada com mais precisão esta substituição, foi tida em conta a percentagem de matéria ativa presente em cada um dos aditivos, atendendo a que as formulações experimentais tivessem também um nível equivalente de matéria ativa presente nos aditivos a testar.

Após se fabricar não só 1,200 kg da base de poliuretano satinada original, mas também das outras duas versões com os aditivos alternativos, realizou-se o ajuste de viscosidade dos produtos antes de se proceder ao controlo de qualidade, tendo em conta que se pretendiam obter valores compreendidos entre os 85 e 90 UK (viscosidade stormer). Na versão original, utilizou-se a totalidade do solvente destinado ao acerto de viscosidade e obteve-se uma viscosidade de 89,2 UK. Na versão com AM-4, porém, além dessa quantidade, teve de se adicionar outros 2,9 % de solvente, de forma a obter uma viscosidade de 90,3 UK, que, ainda assim, está no limite do intervalo de valores pretendido. Finalmente, na versão com AM-5, foi necessário acrescentar mais 10% de solvente até obter um valor dentro do aceitável. Na Tabela 16, todos estes dados e resultados encontram-se organizados, de maneira a facilitar a comparação entre bases.

Tabela 16 - Percentagem de aditivo e solvente adicionadas em cada formulação e respetivas viscosidades.

Base fabricada	Percentagem de solvente adicionado a mais	Viscosidade final
Versão original	0 %	89,2 UK
Versão com AM-4	2,9 %	90,3 UK
Versão com AM-5	10 %	86,9 UK

Após todas as viscosidades estarem ajustadas e dentro do intervalo desejado, procedeu-se então ao controlo de qualidade, ou seja, determinação de todas as especificações relevantes que avaliam a viabilidade do produto, de acordo com as respetivas normas ISO ou normas internas. Na Tabela 17 encontram-se compilados os resultados obtidos para cada formulação, bem como os limites de tolerância associados a cada ensaio.

Tabela 17 - Valores obtidos no controlo de qualidade de cada formulação e respetivos intervalos de referência.

Parâmetros avaliados	Limites de tolerância	Versão original	Versão com AM-4	Versão com AM-5
Aspeto físico	OK	OK	OK	OK
Massa volúmica (g/mL)	1,196 - 1,236	1,217	1,235	1,233
Viscosidade stormer (UK)	85,0 - 90,0	89,2	90,3	86,9
Aspeto de película	OK	OK	OK	OK
Brilho a 60°	25,0 - 35,0	30,4	89,5	62,4
Força corante	98,0 - 102,0	102,6	109,4	106,4

Como se pode constatar pelos valores obtidos e pela Figura 23, ambas as versões experimentais apresentaram resultados de brilho bastante discrepantes em comparação com o expectável e com a formulação original, principalmente a versão com AM-4, apesar de este ser o aditivo com HSP mais próximos do AM-00. Isto pode ser um indicador de que os dispersantes utilizados molharam mais o mateante, não sendo necessariamente uma sugestão de que estes aditivos sejam incompatíveis com a formulação original.

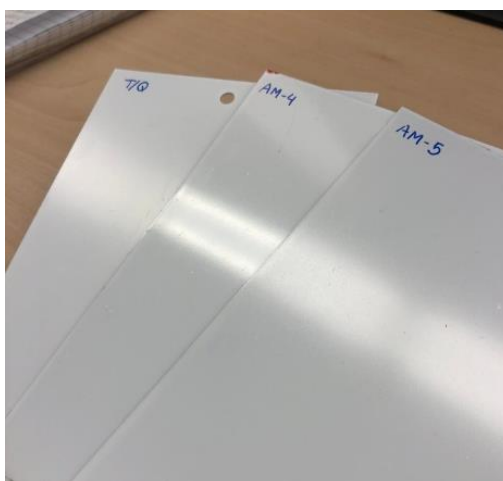


Figura 23 - Película das três bases fabricadas, a original (T/Q), a que contém AM-4 e a que contém AM-5, por esta ordem.

Uma sugestão para avaliar até que ponto ambos o AM-4 e o AM-5 funcionam bem neste produto seria ajustar as quantidades, seja de aditivo, seja de mateante, e voltar a comparar os resultados com a formulação original.

No que diz respeito à força corante, os valores obtidos para as versões experimentais revelaram-se mais elevados do que o desejado e em comparação com o que se obteve para a base atual. Se os dispersantes são de facto mais efetivos no desempenho da sua função, como foi explicado na discussão dos resultados do brilho, é coerente que estes tenham também um impacto deste calibre no desenvolvimento do pigmento que se reflita na força corante.

Além do mais, é de ressaltar que tanto o AM-4, como o AM-5 não estão incluídos na esfera de solubilidades de Hansen do aditivo que se substitui nesta base, o AM-00, apesar de um ser mais próximo, teoricamente, do que o outro, pelo que os resultados do controlo de qualidade não são incoerentes tendo em conta a metodologia de base.

Ensaio de estabilidade acelerada

Por fim, as amostras de cada uma das primeiras versões fabricadas foram colocadas em ensaio de estabilidade acelerada. No início e fim do ensaio, as bases apresentavam as seguintes características de viscosidade e grau de moagem expostas na Tabela 18.

Tabela 18 - Grau de moagem e viscosidade das várias bases no início e fim do ensaio de estabilidade acelerada.

Base fabricada	Grau de moagem		Viscosidade (UK)		RED (relativamente a AM-00)
	Início	Fim	Início	Fim	
Versão original	5,0/5,5	5,0/5,5	94,3	101,9	0,00
Versão com AM-4	5,0	5,0	97,6	108,8	1,37
Versão com AM-5	5,0/5,5	5,0	91,5	102,2	2,21

Apesar de não se terem observado alterações no grau de moagem das amostras e das alterações de viscosidade não serem significativas, é de salientar que as versões da base com AM-4 e AM-5 apresentavam sedimento sólido no fundo do frasco que não foi possível homogeneizar. Apesar de, por inspeção visual, não se observar separação de fases e o aspeto físico e cor não aparentarem ter sofrido alterações, a presença de sedimento nas duas formulações experimentais é um indício de menor estabilidade nestes produtos.

Mais uma vez, estes aditivos revelaram um comportamento desigual ao produto original, não descartando, contudo, que possa ser uma questão de ajuste de quantidades de dispersante. Tanto o AM-4, como o AM-5, não se encontram incluídos na esfera de solubilidades de Hansen do aditivo que substituíram, pelo que os resultados do controlo de qualidade, de certa forma, são coerentes com o expectável e com o fundamento dos HSP.

4.2.2.2 Base tintométrica de poliuretano brilhante

Com base na observação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de todos os aditivos, concluiu-se que o AM-3 e o AM-00 eram, respetivamente, os dispersantes com maior e menor

afinidade com o aditivo a substituir na formulação (AM-01), tal como se pode verificar nos valores RED dispostos na penúltima coluna da Tabela 9 e que coincide, também, com os valores de comparação com o dióxido de titânio.

Tal como se procedeu com a base satinada, realizaram-se três fabricos da base de poliuretano brilhante, um com a composição original e outras duas versões onde apenas se altera o dispersante em estudo. De forma a ser avaliada com mais precisão esta substituição, foi tida em conta a percentagem de matéria ativa presente em cada um dos aditivos.

Após se fabricar não só 1,200 kg da base de poliuretano original, mas também das outras duas versões com os aditivos alternativos, realizou-se o ajuste de viscosidade dos produtos, utilizando a norma da viscosidade stormer referenciada na secção de Materiais e Métodos, antes de se proceder ao controlo de qualidade, tendo em conta que se pretendiam obter valores compreendidos entre os 70 e 75 UK. Em todos os produtos, foi adicionada toda a quantidade de solvente destinada ao ajuste de viscosidade, pelo que todas as formulações ficaram completas, sem haver necessidade de acrescentar uma quantidade extra.

Após todas as viscosidades estarem ajustadas e dentro do intervalo desejado, procedeu-se então ao controlo de qualidade, ou seja, determinação de todas as especificações relevantes que avaliam a viabilidade do produto, de acordo com as respetivas normas ISO ou normas internas. Na Tabela 19 encontram-se compilados os resultados obtidos para cada formulação, bem como os limites de tolerância associados a cada ensaio.

Tabela 19 - Valores obtidos no controlo de qualidade de cada formulação e respetivos intervalos de referência.

Parâmetros avaliados	Limites de tolerância	Versão original	Versão com AM-3	Versão com AM-00
Aspeto físico	OK	OK	OK	OK
Massa volúmica (g/mL)	1,140 - 1,180	1,167	1,169	1,162
Viscosidade stormer (UK)	70,0 - 75,0	73,8	73,4	73,4
Aspeto de película	OK	OK	OK	OK
Força corante (%)	98,0 - 102,0	104,2	86,1	103,7

Neste caso, a única adversidade resumiu-se aos resultados das forças corantes, tendo em conta que o valor obtido para a versão com o aditivo AM-3 não foi concordante nem com o intervalo de tolerância, nem com o resultado da formulação original. Considerando que este seria o aditivo mais compatível com o AM-01 com base na análise dos HSP, um valor de força corante tão baixo e discrepante, e tendo em conta que este é um parâmetro fundamental no controlo de uma base tintométrica, não correspondeu ao resultado que se esperaria.

Além do valor de força corante consideravelmente inferior, a base com AM-3 revelou também flutuação de cor no teste de *rub-out*, ao contrário do que se observou nas outras duas bases (Figura 24). Este resultado significa que a cor não se encontra homogênea em toda a profundidade da aplicação e revela instabilidade do pigmento.

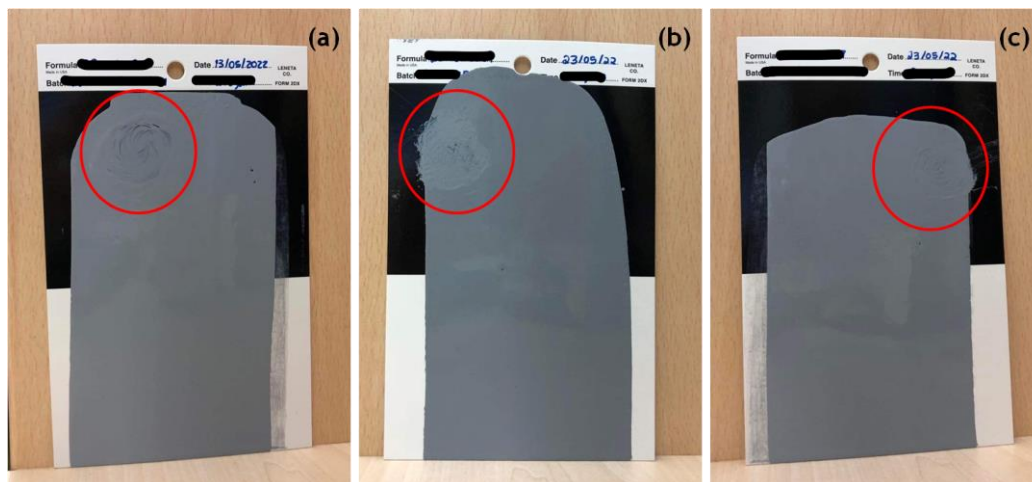


Figura 24 - Teste de rub-out das três versões da base brilhante: (a) versão original; (b) versão com AM-3; (c) versão com AM-00.

Assim, de forma a perceber se a metodologia dos HSP é, de facto, inviável no estudo de dispersantes/molhantes ou se os resultados incoerentes estão apenas relacionados com a percentagem de aditivo adicionada, procedeu-se ao fabrico de uma nova versão do produto, também com AM-3 no lugar do AM-01, colocando-se, porém, quase o dobro da quantidade deste dispersante (0,6% em vez de 0,35%).

Os dispersantes são matérias-primas que, apesar de serem adicionadas às tintas em pequenas quantidades, podem causar um grande impacto no resultado final, tendo em conta o papel determinante e crucial que desempenham nas etapas de dispersão e moagem de pigmentos e cargas. Como se pode ver pelos resultados apresentados na Tabela 20, um aparentemente pequeno aumento na quantidade de aditivo originou um produto bastante próximo do produto padrão e com resultados satisfatórios de força corante.

Tabela 20 - Valores de no controlo de qualidade de cada versão com AM-3 em comparação com os obtidos para a formulação original.

Parâmetros avaliados	Versão original	Versão com 0,35% de AM-3	Versão com 0,6% de AM-3
Aspeto físico	OK	OK	OK
Massa volúmica (g/mL)	1,167	1,169	1,168
Viscosidade stormer (UK)	73,8	73,4	75,2
Aspeto de película	OK	OK	OK
Força corante (%)	104,2	86,1	103,4

A versão com maior quantidade de AM-3 não apresentou flutuação de cor como tinha ocorrido com a primeira versão que apenas continha 0,35 % deste aditivo. A diferença notória relativa ao desenvolvimento do pigmento entre estas duas versões está possivelmente relacionada com a qualidade da dispersão e moagem do mesmo. Assim, pode-se concluir que, nesta base, foi necessária aumentar a dosagem de dispersante para que este fosse capaz desempenhar corretamente a sua função.

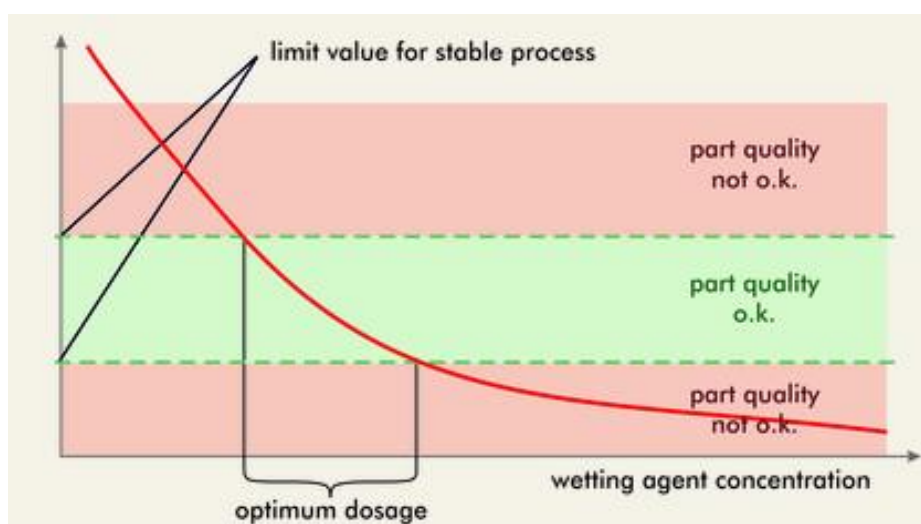


Figura 25 - Esquema ilustrativo do funcionamento da dosagem ótima dos aditivos^[31].

O esquema da Figura 25 é generalista, pelo que não é o gráfico de um determinado aditivo e apenas serve para demonstrar como poderá funcionar a dosagem de um determinado tipo de aditivo dispersante no fabrico de tintas. Como se pode constatar, existe um intervalo ótimo de percentagem de aditivo a adicionar em determinada formulação, que varia de caso para caso, consoante a composição de um produto.

No caso da base brilhante em questão, após os resultados do controlo de qualidade das diferentes versões, pode-se concluir que a dosagem de 0,35 % se encontra abaixo do intervalo ótimo do dispersante AM-3 neste produto, mas que 0,6 % já é adequado, pelo que esta dosagem, provavelmente, já está incluída no intervalo pretendido.

Ensaio de estabilidade acelerada

Por fim, amostras de cada uma das primeiras versões fabricadas foram colocadas em ensaio de estabilidade acelerada. A versão com 0,6 % de AM-3 não foi sujeita ao ensaio de estabilidade acelerada, uma vez que foi fabricada mais tarde e a menos de trinta dias da entrega da dissertação.

O grau de moagem e viscosidade de cada uma das amostras das bases no início e no final do ensaio de estabilidade encontram-se apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Grau de moagem e viscosidade das diferentes versões antes e após o ensaio de estabilidade acelerada.

Base fabricada	Grau de moagem		Viscosidade (UK)		RED (relativamente a AM-01)
	Início	Fim	Início	Fim	
Versão original	7,5	7,0	73,8	82,2	0,00
Versão com AM-3 (1ª versão com 0,35%)	7,5	7,0	73,4	88,0	0,32
Versão com AM-00	7,5	7,0	73,4	84,5	2,13

Após a análise da amostra padrão após o término do ensaio de estabilidade acelerada, não se constatou sedimentação ou separação de fases, pelo que a observação de algum destes comportamentos não seria desejada, visto que significaria um desvio negativo do produto atual. No entanto, constatou-se que este fenómeno ocorreu na amostra de base com AM-3 (Figura 26), o que se traduz numa menor estabilidade por parte deste produto, uma vez que é mais propício à sedimentação.



Figura 26 - Aspeto das amostras das três versões da base brilhante após o ensaio de estabilidade acelerada.

5 Conclusões

No decorrer deste estágio/dissertação, procurou-se expandir e investigar a viabilidade dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen quando aplicados a uma alargada variedade de matérias-primas, procurando desenvolver uma metodologia rápida e eficaz, capaz de dar resposta a desafios recorrentes da empresa.

Este projeto foi dividido em dois casos de estudo, no entanto, o ponto fulcral do trabalho incidiu na determinação dos HSP de diferentes tipos de matérias-primas e investigação da viabilidade desses dados quando aplicados com vista à otimização de revestimentos industriais.

O primeiro caso de estudo consistiu na avaliação de alternativas ao pigmento anticorrosivo e a uma carga (talco), constituintes de um primário epóxi com propriedades anticorrosivas. Após a análise de resultados alusivos à substituição do pigmento padrão por outros pigmentos anticorrosivos, constatou-se que o produto experimental que mostrou um desempenho idêntico ao do produto atual incluía o pigmento com valores de HSP mais próximos do pigmento padrão na sua constituição. Estes resultados corroboram a viabilidade da utilização dos HSP na seleção destas matérias-primas.

Relativamente ao estudo de substituição dos talcos, após submeter as diferentes versões do primário a ensaios de estabilidade acelerada, observou-se que o produto que exibiu pior desempenho foi a formulação na qual se substituiu o TA-0 pelo único talco que não se encontrava incluído na sua esfera de solubilidades de Hansen, pelo que os resultados foram satisfatórios tendo em conta o fundamento do trabalho. Estes produtos foram também submetidos a ensaios de envelhecimento acelerado, porém não foi possível fazer uma análise comparativa significativa com os resultados obtidos.

Por sua vez, no caso de estudo 2 foram estudados aditivos constituintes de duas bases de poliuretano tintométricas, uma satinada e outra brilhante, bem como outros aditivos possivelmente alternativos com funções semelhantes. Os resultados obtidos no controlo de qualidade e ensaios de estabilidade acelerada da base brilhante foram, inicialmente, incoerentes com os valores de HSP aferidos para os dispersantes, visto que o aditivo com maior afinidade química originou piores resultados. No entanto, com um ajuste da dosagem de aditivo, foi possível obter resultados congruentes.

No caso da base satinada, ambos os aditivos testados em formulações demonstraram ser incapazes de desempenhar a sua função corretamente, o que foi coerente com os resultados dos HSP, considerando que ambos se encontravam fora da esfera de solubilidade de Hansen do aditivo que estavam a substituir.

Concluindo, apesar do caráter consideravelmente subjetivo associado à metodologia de determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de pigmentos, cargas e dispersantes, pode-se considerar que esta é uma ferramenta útil na seleção de matérias-primas, não dispensando a análise e testagem necessária para aplicar um novo componente numa formulação.

Os resultados do controlo de qualidade obtidos após o fabrico de produtos experimentais do primário epóxi com pigmentos e talcos alternativos mostraram-se coerentes com os HSP previamente calculados para estas matérias-primas, o que corrobora a teoria enunciada por Hansen acerca da relação dos parâmetros de solubilidade com a afinidade química e similaridade entre substâncias químicas.

No caso das bases de poliuretano, uma vez que dispersantes são matérias-primas adicionadas em pequenas quantidades às tintas, que desempenham um papel fundamental na qualidade do produto, tal como foi demonstrado pelos resultados obtidos no estudo da base brilhante, é necessário um estudo mais aprofundado e preciso acerca da dosagem a adicionar quando se deseja incluir um novo aditivo numa formulação existente. Tal constatação não significa que a metodologia dos HSP seja inexequível no caso dos dispersantes; apenas sugere que mais trabalho e estudos sejam realizados no sentido de averiguar com mais exatidão a viabilidade do método.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos realizados

Este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento e investigação da viabilidade da metodologia de determinação e comparação de HSP com vista à otimização de formulações de revestimentos. Foi possível concluir, após a realização de análises comparativas alusivas a resultados de diversos ensaios, que o método em questão aparenta ser fidedigno, sendo ainda necessário um estudo mais exaustivo e detalhado, de forma a poder tirar conclusões mais sólidas.

Uma vez que este tema é ainda muito recente na empresa, e tendo em consideração as limitações do método de determinação de HSP (considerável grau de subjetividade), pode-se afirmar que os objetivos delineados foram cumpridos, uma vez que foram aferidos os HSP de um número elevado de matérias-primas, assim como uma quantidade considerável de formulações foi concebida e devidamente controlada, permitindo um estudo completo da aplicação prática da metodologia dos HSP.

6.2 Outros trabalhos realizados

Para além da aplicação dos HSP no âmbito da otimização de formulações de produtos da CIN, no final do estágio iniciou-se um breve estudo, fundamentado também nos HSP, tendo em vista a substituição da utilização de um solvente: o metil isobutilcetona (MIBK).

Tendo em conta que a classificação de perigosidade do MIBK, um solvente que é utilizado em algumas formulações na CIN vai ser agravada, é urgente começar a estudar alternativas capazes de o substituir. Os HSP têm mostrado, ao longo dos anos, ser uma ferramenta útil e viável na indústria das tintas, sendo frequentemente utilizada na substituição e comparação de solventes.

Através dos conhecimentos adquiridos nesta área ao longo deste estágio e com recurso ao programa HSPiP, foram selecionados solventes compatíveis com o MIBK, de forma a fazer uma pré-seleção que desse início a um estudo mais minucioso e detalhado de uma solução para o problema enunciado.

Pelos resultados obtidos, apresentados na Tabela 22, constatou-se que existem nove solventes incluídos dentro da esfera de solubilidade de Hansen do metil isobutilcetona e um no limite desta, com um RED de 1,04. Uma vez que a base dos parâmetros de solubilidade reside nas ligações intermoleculares de determinado material, concluiu-se daqui que há várias matérias-primas com uma constituição semelhante ou parecida à do solvente a substituir.

Tabela 22 - Parâmetros de solubilidade de Hansen do MIBK e dos solventes que se encontram incluídos na sua esfera de solubilidade de Hansen.

Solvente	CAS	Parâmetros de solubilidade de Hansen (MPa ^{1/2})			RED
		δD	δP	δH	
Metil isobutilcetona	108-10-1	15,3	6,1	4,1	0,00
Metilamilcetona	110-43-0	16,2	5,7	4,1	0,37
Acetato de butilglicol	112-07-2	15,3	7,5	6,8	0,61
Acetato de isobutilo	110-19-0	15,1	3,7	6,3	0,66
Acetato de etilo	141-78-6	15,8	5,3	7,2	0,67
Metiletilcetona	78-93-3	16,0	9,0	5,1	0,67
Acetato de butilo	123-86-4	15,8	3,7	6,3	0,68
PGEE acetato	54839-24-6	15,6	6,3	7,7	0,73
Acetilacetona	123-54-6	16,1	10,0	6,2	0,94
DGBEA	124-17-4	16,0	4,1	8,2	0,95
Acetona	67-64-1	15,5	10,4	7,0	1,04

Pela observação dos HSP desta seleção de solventes, o metilamilcetona aparenta ser bastante semelhante ao MIBK, no entanto, ao ser também uma cetona, é provável que o problema da simbologia de perigo se mantenha. Em relação aos restantes mais idênticos, seria necessário avaliá-los numa próxima etapa que tivesse em consideração outros parâmetros determinantes num processo de substituição de solventes.

6.3 Apreciação final

O projeto desenvolvido foi frutífero, visto que procurou explorar uma metodologia promissora, significativamente mais simples e rápida em comparação com as utilizadas atualmente na otimização de formulações. Será oportuno que estudos posteriores continuem a ser realizados no sentido da expansão e aprimoramento de conclusões acerca do método, abrindo oportunidade a uma possível futura implementação da metodologia na empresa.

A nível pessoal, o estágio que realizei na CIN foi uma experiência gratificante e de elevada importância para o meu crescimento profissional, uma vez que foi a minha primeira interação com o mundo empresarial. Além disso, tive a oportunidade de explorar um tema que me suscitou interesse e, por tudo isto, estarei eternamente agradecida.

7 Referências

- [1] Introduction to Chemistry | Solubility. Disponível em: <https://www.coursehero.com/study-guides/introchem/solubility/> (acedido a 7 de maio de 2022)
- [2] M. Díaz de los Ríos e E. Hernández Ramos, "Determination of the Hansen solubility parameters and the Hansen sphere radius with the aid of the solver add-in of Microsoft Excel" SN Applied Sciences, vol. 2, no. 4, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2512-y.
- [3] Charles M. Hansen, Hansen Solubility Parameters : A User's Handbook, Second Edition. Boca Raton: Taylor & Francis, 2007.
- [4] CIN Corporativo. Disponível em: <https://cin.com/corporate/pt/> (acedido a 15 de maio de 2022)
- [5] CIN, Curso Geral de Tintas, 2019.
- [6] CIN, Manual da Indústria, 2007.
- [7] Charles M. Hansen, "50 Years with solubility parameters—past and future" Progress in Organic Coatings, vol. 51, no. 1, pp. 77-84, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.05.004>.
- [8] R. Kohli, "Chapter 3 - Methods for Monitoring and Measuring Cleanliness of Surfaces" in Developments in Surface Contamination and Cleaning, R. Kohli and K. L. Mittal Eds. Oxford: William Andrew Publishing, 2012, pp. 107-178.
- [9] Course Hero | Intermolecular Forces. Disponível em: <https://www.coursehero.com/study-guides/boundless-chemistry/intermolecular-forces/> (acedido a 11 de maio de 2022).
- [10] Manual da Química | Tipos de Forças Intermoleculares. Disponível em: <https://www.manualdaquimica.com/quimica-geral/tipos-forcas-intermoleculares.htm> (acedido a 11 de maio de 2022).
- [11] Steven Abbott, Charles M. Hansen e Hiroshi Yamamoto, Hansen Solubility Parameters in Practice. Disponível em: www.hansen-solubility.com (acedido a 10 de abril de 2022).
- [12] Eastman, "Solvent Selector Chart"
- [13] BYK, Wetting and Dispersing Additives. Disponível em: <https://ebooks.byk.com/en/wetting-and-dispersing/why-do-we-use-wetting-and-dispersing-additives> (acedido a 25 de junho de 2022).
- [14] ASTM D 1200: Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup, American Society for Testing and Materials, 2018.
- [15] P. Instruments. "Ford Flow Cup Viscometer PCE-125/4." https://www.pce-instruments.com/eu/measuring-instruments/test-meters/viscometer-viscosity-meter-pce-instruments-ford-flow-cup-viscometer-pce-125-4-det_5976849.htm (acedido a 29 de junho de 2022).
- [16] CIN, S.A, Normas de Inspeção e Ensaio, 1995 (Documento técnico)

- [17] CAN-AM Instruments LTD, "KU-2 (Krebs Units) Viscometer". Disponível em: <https://viscometers.org/products/ku-2-krebs-units-viscometer/> (acedido a 20 de junho de 2022).
- [18] CIN, S.A, Normas de Inspeção e Ensaio, 2018 (Documento técnico)
- [19] Jochum Beetsma. "Optical Properties of Pigments: Absorption and Scattering". Disponível em: <https://knowledge.ulprospector.com/5871/pc-pigment-optical-properties-absorption-scattering/> (acedido a 25 de junho de 2022).
- [20] Royal Talens North America, "What is tinting strength?". Disponível em <https://www.royaltalensnorthamerica.com/blog/2019/11/25/what-is-tinting-strength> (acedido a 26 de junho de 2022)
- [21] ISO 4618: Paints and varnishes – Terms and definitions, International Organization of Standardization, 2006.
- [22] ISO 2813: Paints and varnishes – Determination of gloss value at 20°, 60° and 85°, International Organization of Standardization, 2014.
- [23] CIN, S.A, Normas de Inspeção e Ensaio, 2019 (Documento técnico)
- [24] ISO 4628:2016: Paints and varnishes – Evaluation of degradation of coatings – Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance, International Organization of Standardization, 2016.
- [25] ISO 2409:2013: Paints and varnishes – Cross-cut test, International Organization of Standardization, 2013.
- [26] ISO 9227:2017: Corrosion tests in artificial atmospheres – Salt spray tests, International Organization of Standardization, 2017.
- [27] Labomat Instruments & Spécialités, "Q-FOG SSP Salt Spray Cabinet". Disponível em: <https://labomat.eu/gb/corrosion-tests/129-q-fog-ssp-salt-spray-cabinet.html> (acedido a 29 de junho de 2022).
- [28] ISO 6270-2:2018: Paints and varnishes - Determination of resistance to humidity - Part 2: Condensation (in-cabinet exposure with heated water reservoir), International Organization of Standardization, 2018.
- [29] Erichsen, "Humidity Cabinet HYGROTHERM 519 Smart". Disponível em: <https://www.erichsen.de/en-gb/news/humidity-cabinet-hygrotherm-519-smart> (acedido a 29 de junho de 2022).
- [30] Margarida Silva, "Avaliação do desempenho de pigmentos anticorrosivos em primários industriais", 2019.
- [31] SITA, "Monitoring the surfactant concentration in electroplating nickel baths". Disponível em: <https://www.sita-process.com/applications/electroplating-industry/monitoring-the-surfactant-concentration-in-electroplating-nickel-baths/> (acedido a 25 de junho de 2022).

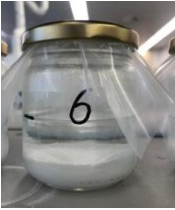
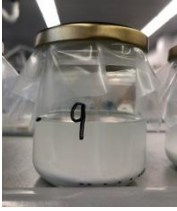
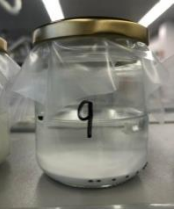
Apêndices

Apêndice A: Registo fotográfico das suspensões com pigmentos do Caso de estudo 1

PA-0:

Tabela A.1. Registo fotográfico e classificação de cada solvente ao longo do tempo relativamente ao pigmento PA-0.

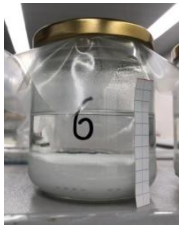
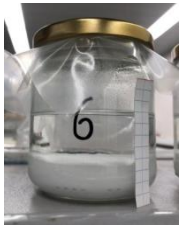
Solvente	Após agitação	10 minutos	30 minutos	60 minutos
Butanol	 1	 1	 1	 1
Acetato de butilo	 4	 4	 4	 5
Butoxietanol	 1	 1	 1	 2
PGME	 1	 3	 3	 3
PGMEA	 3	 3	 3	 3

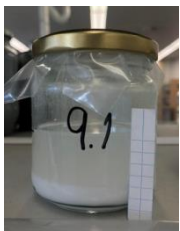
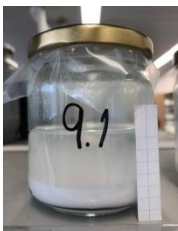
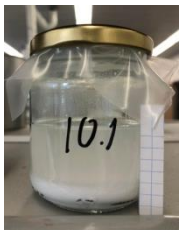
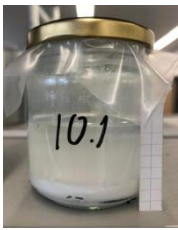
Xileno		6		6		6		6
Nafta		6		6		6		6
Diacetona Álcool		1		1		2		2
Butanona		4		5		5		6
Acetona		5		5		5		6

PA-1:

Tabela A.2. Registo fotográfico e classificação de cada solvente ao longo do tempo relativamente ao pigmento PA-1.

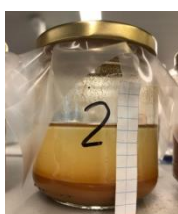
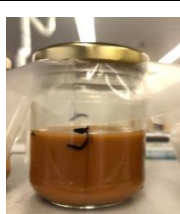
Solvente	Após agitação		10 minutos		30 minutos		60 minutos	
Butanol		1		1		1		1

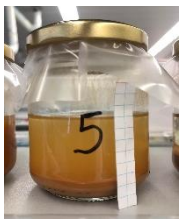
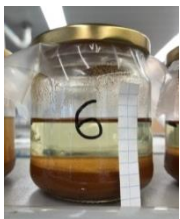
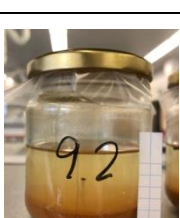
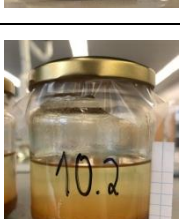
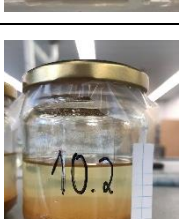
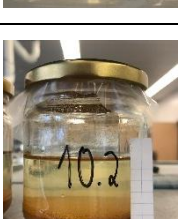
Acetato de butilo		4		4		5		5
Butoxietanol		1		1		2		2
PGME		1		1		1		1
PGMEA		2		3		3		3
Xileno		6		6		6		6
Nafta		6		6		6		6
Diacetona Álcool		1		1		2		2

Butanona		4		4		4		4
Acetona		4		4		4		4

PA-2:

Tabela A.3. Registo fotográfico e classificação de cada solvente ao longo do tempo relativamente ao pigmento PA-2.

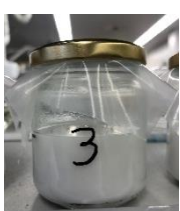
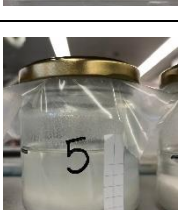
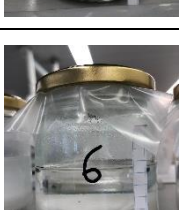
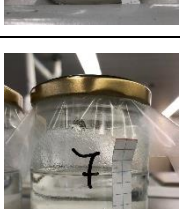
Solvente	Após agitação		10 minutos		30 minutos		60 minutos	
Butanol		1		1		2		2
Acetato de butilo		4		4		4		5
Butoxietanol		1		2		2		2
PGME		1		1		1		1

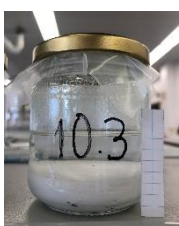
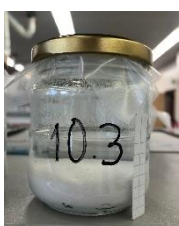
PGMEA		2		2		3		4
Xileno		6		6		6		6
Nafta		6		6		6		6
Diacetona Álcool		1		1		1		1
Butanona		5		5		5		5
Acetona		5		5		5		5

PA-3:

Tabela A.4.Registo fotográfico e classificação de cada solvente ao longo do tempo relativamente ao pigmento PA-3.

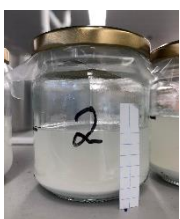
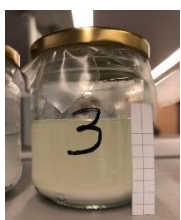
Solvente	Após agitação	10 minutos	30 minutos	60 minutos
----------	---------------	------------	------------	------------

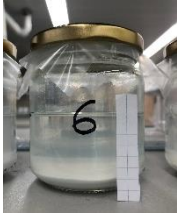
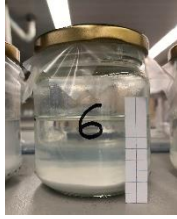
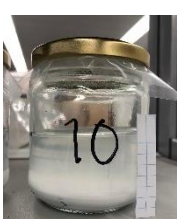
Butanol		1		1		1		2
Acetato de butilo		5		5		5		5
Butoxietanol		1		1		1		1
PGME		1		1		1		1
PGMEA		3		3		3		3
Xileno		6		6		6		6
Nafta		6		6		6		6

Diacetona Álcool		1		1		1		1
Butanona		6		6		6		6
Acetona		6		6		6		6

PA-4:

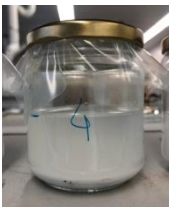
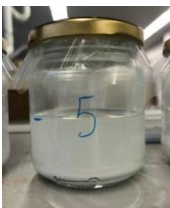
Tabela A.5. Registo fotográfico e classificação de cada solvente ao longo do tempo relativamente ao pigmento PA-4.

Solvente	Após agitação		10 minutos		30 minutos		60 minutos	
Butanol		1		2		2		2
Acetato de butilo		3		3		3		3
Butoxietanol		2		3		3		3

PGME		1		1		2		2
PGMEA		3		3		4		4
Xileno		4		4		5		6
Nafta		4		5		6		6
Diacetona Álcool		3		3		3		3
Butanona		4		5		5		5
Acetona		2		3		4		4

PA-5:

Tabela A.6. Registo fotográfico e classificação de cada solvente ao longo do tempo relativamente ao pigmento PA-5.

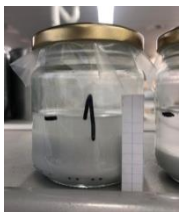
Solvente	Após agitação		10 minutos		30 minutos		60 minutos	
Butanol		1		1		1		1
Acetato de butilo		5		5		5		5
Butoxietanol		1		1		1		2
PGME		2		4		4		4
PGMEA		3		4		4		4
Xileno		6		6		6		6

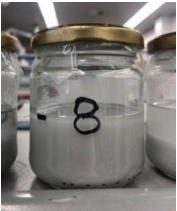
Nafta		6		6		6		6
Diacetona Álcool		1		2		2		2
Butanona		4		4		5		5
Acetona		5		5		5		5

Apêndice B: Registo fotográfico das suspensões com talcos do Caso de estudo 1

TA-0:

Tabela B.1. Registo fotográfico e classificação de cada solvente ao longo do tempo relativamente ao talco TA-0.

Solvente	Após agitação		10 minutos		30 minutos		60 minutos	
Butanol		1		2		3		3
Acetato de butilo		4		5		5		5
Butoxietanol		1		2		3		4
PGME		1		2		2		2
PGMEA		2		3		4		4
Xileno		6		6		6		6

Nafta		6		6		6		6
Diacetona Álcool		1		2		2		2
Butanona		3		4		4		5
Acetona		3		4		4		5

TA-1:

Tabela B.2. Registo fotográfico e classificação de cada solvente ao longo do tempo relativamente ao talco TA-1.

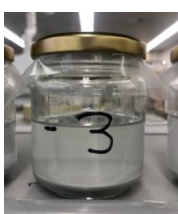
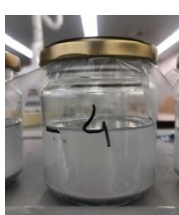
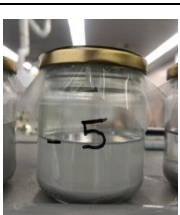
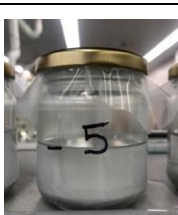
Solvente	Após agitação	10 minutos	30 minutos	60 minutos
Butanol				
Acetato de butilo				

Butoxietanol		1		2		3		3
PGME		1		1		2		2
PGMEA		2		3		3		3
Xileno		6		6		6		6
Nafta		6		6		6		6
Diacetona Álcool		1		2		3		3
Butanona		3		3		3		3

Acetona		3		3		3		3
---------	---	---	---	---	--	---	---	---

TA-2:

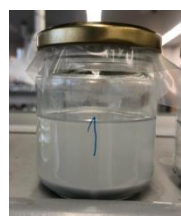
Tabela B.3. Registo fotográfico e classificação de cada solvente ao longo do tempo relativamente ao talco TA-2.

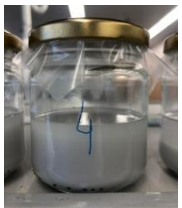
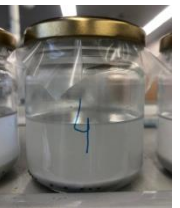
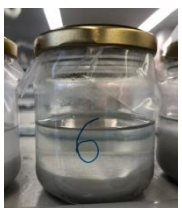
Solvente	Após agitação		10 minutos		30 minutos		60 minutos	
Butanol		3		3		4		5
Acetato de butilo		4		4		5		5
Butoxietanol		3		3		4		4
PGME		1		1		2		2
PGMEA		4		4		4		4

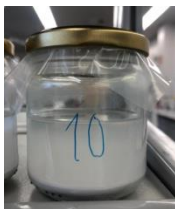
Xileno		6		6		6		6
Nafta		6		6		6		6
Diacetona Álcool		1		2		2		2
Butanona		2		2		3		3
Acetona		3		3		3		3

TA-3:

Tabela B.4. Registo fotográfico e classificação de cada solvente ao longo do tempo relativamente ao talco TA-3.

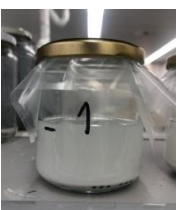
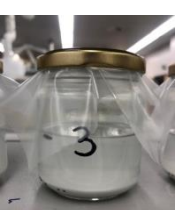
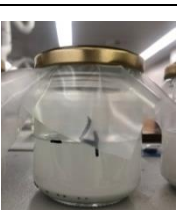
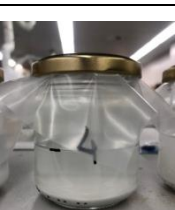
Solvente	Após agitação		10 minutos		30 minutos		60 minutos	
Butanol		1		2		2		2

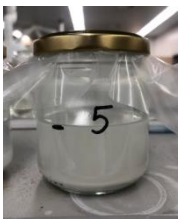
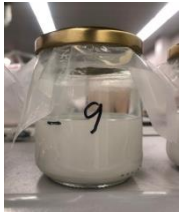
Acetato de butilo		5		5		5		6
Butoxietanol		2		3		4		4
PGME		1		2		3		3
PGMEA		3		4		4		4
Xileno		6		6		6		6
Nafta		6		6		6		6
Diacetona Álcool		1		1		2		2

Butanona		4		4		4		5
Acetona		4		4		4		5

TA-4:

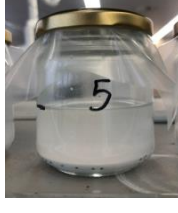
Tabela B.5. Registo fotográfico e classificação de cada solvente ao longo do tempo relativamente ao talco TA-4.

Solvente	Após agitação	10 minutos	30 minutos	60 minutos
Butanol				
Acetato de butilo				
Butoxietanol				
PGME				

PGMEA		2		2		2		2
Xileno		6		6		6		6
Nafta		6		6		6		6
Diacetona Álcool		1		2		3		4
Butanona		1		2		2		2
Acetona		2		2		2		2

Apêndice C: Registo fotográfico das suspensões com dióxido de titânio do Caso de estudo 2

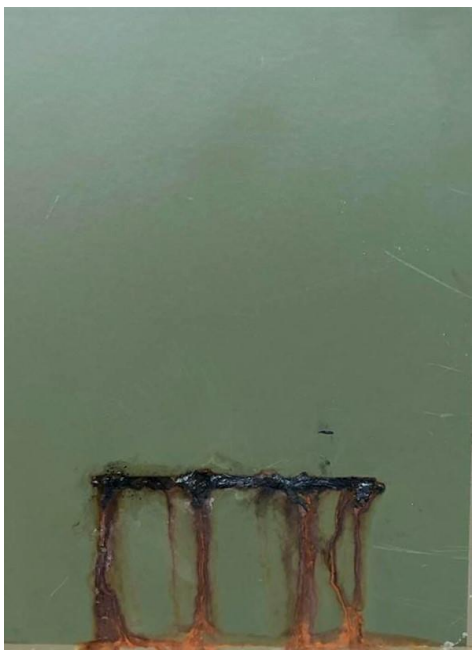
Tabela C.1. Registo fotográfico e classificação de cada solvente ao longo do tempo relativamente ao dióxido de titânio.

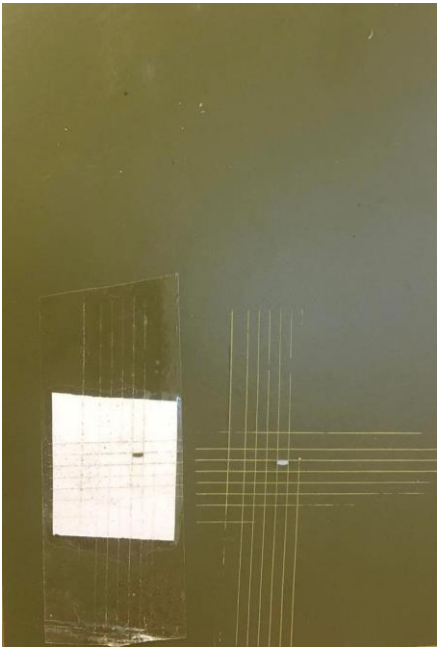
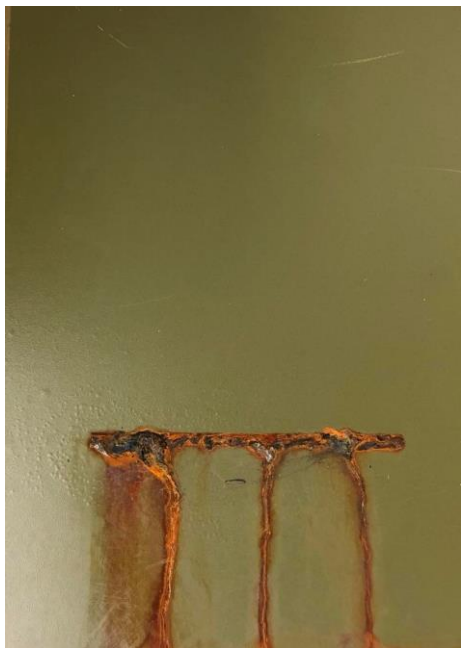
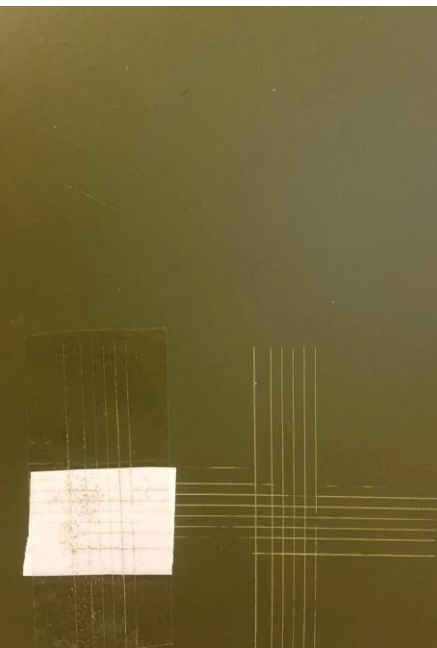
Solvente	Após agitação		10 minutos		30 minutos		60 minutos	
Butanol		1		1		1		1
Acetato de butilo		4		4		4		5
Butoxietanol		1		1		1		2
PGME		1		3		3		3
PGMEA		3		3		3		3
Xileno		6		6		6		6

Nafta		6		6		6		6
Diacetona Álcool		1		1		2		2
Butanona		4		5		5		6
Acetona		5		5		5		6

Apêndice D: Registo fotográfico das diferentes versões do primário anticorrosivo após ensaios de envelhecimento acelerado

Tabela A. 7. Registo fotográfico das amostras das cinco versões do primário com diferentes talcos após 720 horas de nevoeiro salino e câmara de humidade.

	Nevoeiro salino	Câmara de humidade
Versão original (TA-0)		
Versão com TA-1		

Versão com TA-2		
Versão com TA-3		

Versão com TA-4		
-----------------	---	--