



M 2023

OTIMIZAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE REVESTIMENTOS INDUSTRIAIS: ESTUDO E DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL COM BASE NOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN

MARTA RAQUEL RIBEIRO REGO

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: Estudo e desenvolvimento experimental com base nos Parâmetros de Solubilidade de Hansen

Dissertação de Mestrado

de

Marta Raquel Ribeiro Rego

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 2023

Agradecimentos

Começo por agradecer a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização desta dissertação.

À CIN, em especial à Engenheira Fernanda Oliveira, pela oportunidade e pelo bom acolhimento na empresa.

Ao meu orientador na CIN-Maia, Engenheiro Emanuel Roriz, agradeço a disponibilidade, preocupação, acompanhamento e confiança, essenciais para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador da FEUP, Doutor Carlos Bernardo, pela ajuda, dedicação e disponibilidade. O seu contributo e visão foram imprescindíveis.

Aos meus colegas de trabalho da Indústria, pelo bom acolhimento, disponibilidade e pelos bons e engraçados momentos. Um especial agradecimento à Fátima e ao Rui, por estarem sempre dispostos a ajudar e pelo conhecimento que partilharam comigo.

À Doutora Mafalda Pereira e ao Filipe Moisés, pelo acompanhamento na utilização do espectrofotómetro e ao Eng. Luís Carlos no acompanhamento e explicação da medição das massas volúmicas das partículas.

Aos meus amigos que me acompanharam estes 5 anos, por todos os momentos, por todas as alegrias, pelo grande apoio emocional e mental e pela compreensão e mais uma vez pela companhia.

À minha família e aos pequenos, por todo o apoio, conforto, descanso, brincadeiras, oportunidades e boleias que me proporcionaram.

À minha mãe, obrigada por seres um suporte incansável, por tudo e mais alguma coisa.

Ao meu único Alberto B., agradeço-te por teres feito parte da minha vida.

Resumo

A indústria dos produtos de pintura está sempre em constante desenvolvimento, devido à incessante procura de produtos de melhor qualidade e funcionalidade e/ou mais baratos, como por causa das novas legislações estipuladas. Apesar dos progressos dos últimos anos, o processo de formulação continua a ser muito repetitivo e demorado, e também leva a muitos desperdícios de matérias-primas.

Os parâmetros de solubilidade de Hansen (Hansen Solubility Parameters, HSP) são uma ferramenta guia na seleção de materiais de forma rápida, prática e menos dispendiosa, através da quantificação da afinidade relativa, compatibilidade e similaridade entre os vários componentes de uma tinta. Para o cálculo dos HSP de uma substância é necessário avaliar a sua afinidade com vários solventes, cujos HSP já são conhecidos.

Esta dissertação divide-se em três partes experimentais onde se calcularam os HSP de pigmentos anticorrosivos de forma a estudar e desenvolver um método mais eficaz.

Na parte experimental I, repetiu-se o método experimental utilizado anteriormente na CIN para o cálculo dos pigmentos anticorrosivos e confirmou-se a subjetividade inerente a este método. Os HSP obtidos diferiram dos valores já calculados. Na parte experimental II, recalcularam-se os HSP com alterações introduzidas a nível experimental: uso de novos solventes; uso de tubos de ensaio altos e estreitos (em vez de frascos largos) para melhor avaliar as afinidades solvente-partícula. Tentou-se também construir de curvas de sedimentação e usar um espectrofotómetro UV-VIS. Nenhuma destas alterações produziu melhorias satisfatórias.

O principal contributo deste trabalho ocorreu na parte experimental III, com o desenvolvimento de um novo método experimental em que é utilizada uma centrífugadora, onde as misturas são submetidas a diferentes velocidades de centrifugação, com este método facilmente se diferenciam as estabilidades das várias misturas. Conseguiu-se, assim, estipular critérios objetivos para atribuir *scores* aos vários solventes. Este novo método, além de tornar menos subjetiva a classificação das afinidades relativas dos vários sistemas solvente-partícula, também acelerou o processo de sedimentação, tornando o processo de cálculo dos HSP mais rápido e fidedigno. Usando avaliações a produtos onde o pigmento anticorrosivo padrão foi substituído por pigmentos alternativos, fez-se a validação deste último método apresentado e provou-se o seu valor em relação aos métodos anteriores. Este constitui um importante avanço experimental para o cálculo dos HSP de componentes de tintas, diminuindo a subjetividade da classificação das afinidades solvente-partícula e reduzindo o tempo necessário para o fazer.

Palavras-Chave (Tema): solubilidade, parâmetros de solubilidade de Hansen, produtos de pintura, solventes, HSPiP.

Abstract

The paint and coatings industry is in constant development due to the incessant demand for better quality and functionality and/or cheaper products, and also because of newly stipulated legislation. Despite progress in recent years, the formulation process is still very repetitive and time-consuming, and also leads to a lot of waste of raw materials.

Hansen Solubility Parameters (HSP) are a guiding tool in the fast, practical, and less expensive selection of materials by quantifying the relative affinity, compatibility, and similarity between the various components of paint. To calculate the HSP of a substance, it is necessary to evaluate its affinity with various solvents, whose HSP are already known.

This dissertation is divided into three experimental parts where the HSP of anticorrosion pigments were calculated in order to study and develop a more effective method.

In experimental part I, the experimental method used previously at CIN for the calculation of the HSP of anticorrosion pigments was repeated, and the inherent subjectivity of this method was confirmed. The HSP obtained differed from the values already calculated. In experimental part II, the HSP were recalculated with changes made at the experimental level: use of new solvents; use of tall and narrow test tubes (instead of wide flasks) to better assess solvent-particle affinities. Construction of sedimentation curves and the use of a UV-VIS spectrophotometer were also attempted. None of these changes produced satisfactory improvements.

The main contribution of this work occurred in experimental part III, with the development of a new experimental method in which a centrifuge is used, where the mixtures are subjected to different centrifugation speeds, with this method the stabilities of the various mixtures are easily differentiated. It was therefore possible to stipulate objective criteria for assigning scores to the various solvents. This new method not only made the ranking of the relative affinities of the various solvent-particle systems less subjective, but it also accelerated the sedimentation process, making the HSP calculation process faster and more reliable. Using evaluations on products where the standard anticorrosion pigment was replaced by alternative pigments, the validation of the latter method presented was performed and its added value compared to previous methods was demonstrated. This constitutes an important experimental advance for the calculation of the HSP of paint components, decreasing the subjectivity of the classification of solvent-particle affinities and reducing the time required to do so.

Keywords (Theme): solubility, Hansen solubility parameters, coatings materials, solvents, HSPiP.

Declaração

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

Porto, 3 de julho de 2023

Marta Raquel Ribeiro Rego

(Marta Raquel Ribeiro Rego)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos para o Trabalho	2
1.4	Organização da Dissertação	2
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Produtos de pintura e noções gerais sobre tintas	5
2.1.1	Composição de uma tinta líquida	6
2.1.2	Fabrico e formulação de tinta	8
2.2	Parâmetros de solubilidade	10
2.3	Parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP).....	11
2.3.1	Caracterização para materiais insolúveis.....	13
2.4	Parâmetros de solubilidade de Hansen na indústria de produtos de pintura	14
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Determinação dos HSP - HSPiP	16
3.2	Determinação dos HSP - trabalho experimental	18
4	Resultados e Discussão.....	23
4.1	Cálculo dos HSP dos pigmentos anticorrosivos	23
4.1.1	Parte Experimental I	23
4.1.2	Parte Experimental II.....	28
4.1.3	Parte Experimental III	29
4.1.4	Avaliação de formulações com os pigmentos anticorrosivos.....	39
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
	Apêndice A - Parte Experimental I	51
	Apêndice B - Parte Experimental II.....	57
	Apêndice C - Parte Experimental III - curvas de sedimentação	59
	Apêndice D - Parte Experimental III - uso da centrífugadora.....	61
	Apêndice E - Outros trabalhos realizados	67

Lista de Figuras

Figura 2.1. Composição genérica de uma tinta líquida.	7
Figura 2.2. Diagrama geral do fabrico de tintas (adaptado de [15]).	9
Figura 2.3. Representação esquemática de uma esfera de Hansen (adaptada de [26]).	12
Figura 3.1. Interface gráfica do software HSPiP. A - lista dos solventes e as respetivas propriedades e valores de δD , δP , δH ; B - coluna das scores atribuídas; C - representação 2D dos HSP; D - esfera de solubilidade de Hansen; E - informação sobre a esfera de solubilidade como os valores dos HSP do composto em estudo.....	17
Figura 3.2. Pop-ups a avisar que são necessários pelo menos 2 solventes dentro da esfera, à esquerda, e pelo menos 1 solvente fora da esfera, à direita.	18
Figura 3.3. Software com os solventes que foram descartados rodeados.	20
Figura 4.1 Software HSPiP com a comparação dos pigmentos em relação ao pigmento PA-0.	26
Figura 4.2. Capturas do registo videográfico realizadas na parte experimental II para as misturas dos solventes de 1 a 6 e o mesmo pigmento anticorrosivo (PA-0).	28
Figura 4.3. Representação da transmitância em função do comprimento de onda medida em células de quartzo e células de plástico, para o PA-0 e PA-3.	31
Figura 4.4. Representação tridimensional das esferas (PA-0 ao PA-6) no software HSPiP, obtidas na parte experimental III, incluindo solventes classificados com 1, 2 e 3.	36
Figura D.1. Software HSPiP com a comparação dos HSP obtidos na parte experimental III (incluindo solventes classificados com 1, 2 e 3) dos vários pigmentos em relação ao PA-0.	63

Lista de Tabelas

<i>Tabela 3.1. Natureza química dos pigmentos anticorrosivos estudados.</i>	15
<i>Tabela 3.2. Massa volúmica dos pigmentos anticorrosivos estudados. Os valores experimentais foram determinados neste trabalho usando a técnica de picnometria de hélio.</i>	16
<i>Tabela 3.3. Solventes com os seus valores dos HSP, nº de CAS, massa volúmica e viscosidade.</i>	19
<i>Tabela 3.4. Novos solventes com os seus valores dos HSP, nº de CAS, massa volúmica e viscosidade.</i>	20
<i>Tabela 3.5. Variáveis experimentais usadas nas três partes do trabalho experimental para a obtenção dos HSP.</i>	22
<i>Tabela 4.1. Registo fotográfico logo após agitação e após 30 minutos de repouso e correspondente classificação/score das misturas de PA-0 com cada solvente.</i>	25
<i>Tabela 4.2. Valores dos HSP, raio da esfera de Hansen e RED (relativo ao PA-0) para os pigmentos PA-0 a PA-5, obtidos na parte experimental I incluindo na esfera solventes classificados com 1,2 e 3. ...</i>	25
<i>Tabela 4.3. Valores dos HSP e raios da esfera para P-0 obtidos na primeira parte do presente estudo e obtidos no estágio anterior [30].</i>	26
<i>Tabela 4.4. Valores dos HSP, raio da esfera de Hansen e RED (relativo ao PA-0) para os pigmentos PA-0 a PA-5, obtidos na parte experimental I, incluindo na esfera solventes classificados com 1 e 2.</i>	27
<i>Tabela 4.5. Valores de HSP e raio da esfera para todos os pigmentos em estudo e os valores de RED em relação ao pigmento anticorrosivo PA-0, obtidos na parte experimental I.</i>	29
<i>Tabela 4.6 Registos fotográficos da evolução das misturas em repouso ao longo do tempo.</i>	30
<i>Tabela 4.7. Classificação (score) e o critério para esta ser atribuída ao solvente.</i>	32
<i>Tabela 4.8. Registo fotográfico da evolução do aspeto das misturas de maior concentração dos solventes (6 ao 10) com os vários pigmentos (PA-0 a PA-6 da esquerda para a direita) com o uso da centrífugadora.</i>	33
<i>Tabela 4.9. Classificações dadas aos diferentes solventes relativamente a cada PA (escala de afinidade relativa: 1 - alta afinidade 6 - baixa afinidade), para as misturas de maior concentração.</i>	34
<i>Tabela 4.10. Valores dos HSP, raio da esfera de Hansen e RED (relativo ao PA-0) para os pigmentos PA-0 a PA-6, obtidos na parte experimental III, incluindo na esfera solventes classificados com 1, 2, 3 e 4.</i>	35
<i>Tabela 4.11. Valores dos HSP, raio da esfera de Hansen e RED (relativo ao PA-0) para os pigmentos PA-0 a PA-6, obtidos na parte experimental III, incluindo na esfera solventes classificados com 1, 2 e 3.</i>	36
<i>Tabela 4.12. Classificação (score) e o critério para esta ser atribuída ao solvente, adaptado a menores concentrações.</i>	37

Tabela 4.13. Comparação do aspeto das suspensões com concentrações diferentes, os pigmentos estão numerados de PA-0 a PA-6 da esquerda para a direita.....	38
Tabela 4.14. HSP, raio da esfera de Hansen e RED (relativo ao PA-0) para os pigmentos PA-0 a PA-6, obtidos na parte experimental III (suspensões menos concentradas), incluindo na esfera solventes classificados com 1 e 2.	38
Tabela 4.15. Resumo do desempenho dos produtos com PA-0 (padrão), PA-1, PA-3 e PA-4 na formulação.....	39
Tabela 4.16. Valores de RED obtidos para todas as partes experimentais e diferentes margens de inclusão da esfera (score) de Hansen, para PA-1, PA-3 e PA-4 em relação ao pigmento padrão.	40
Tabela 4.17. Resumo do desempenho dos produtos com PA-1 (padrão), PA-5 e PA-6 na formulação..	42
Tabela 4.18. Valores de RED obtidos para a segunda e terceira parte experimental e diferentes margens de inclusão da esfera (score) de Hansen, para PA-5 e PA-6 em relação ao pigmento padrão.	43
Tabela A.1. Diferentes classificações das misturas, de 1 (maior grau de afinidade) a 6 (menor grau de afinidade), da parte experimental I.	51
Tabela A.2. Registo fotográfico logo após agitação e após 30 minutos de repouso e correspondente classificação/score das misturas de PA-1 com cada solvente.	52
Tabela A.3. Registo fotográfico logo após agitação e após 30 minutos de repouso e correspondente classificação/score das misturas de PA-2 com cada solvente.	53
Tabela A.4. Registo fotográfico logo após agitação e após 30 minutos de repouso e correspondente classificação/score das misturas de PA-3 com cada solvente.	54
Tabela A.5. Registo fotográfico logo após agitação e após 30 minutos de repouso e correspondente classificação/score das misturas de PA-4 com cada solvente.	55
Tabela A.6. Registo fotográfico logo após agitação e após 30 minutos de repouso e correspondente classificação/score das misturas de PA-5 com cada solvente.	56
Tabela B.1. Classificações dadas aos diferentes solventes relativamente a cada PA (1 - “bom solvente”; 2 - “mau solvente”) na parte experimental II.....	57
Tabela C.1 Registo fotográfico da evolução do aspeto das misturas dos pigmentos (PA-0 a PA-6) com os vários solventes (1 a 10 da direita para a esquerda) deixadas em repouso.....	59
Tabela C.2 Registo fotográfico da evolução do aspeto das misturas dos pigmentos (PA-0 a PA-6) com os vários solventes (1 a 10 da direita para a esquerda) deixadas em repouso.....	60
Tabela D.1. Registo fotográfico da evolução do aspeto das misturas de maior concentração dos solventes (6 ao 10) com os vários pigmentos (PA-0 a PA-6 da esquerda para a direita) com o uso da centrífugadora.	61

Tabela D.2. Classificações dadas aos diferentes solventes relativamente a cada PA (escala de afinidade relativa: 1 - alta afinidade 6 - baixa afinidade) na parte experimental III (maiores concentrações).	62
Tabela D.3. Registo fotográfico da evolução do aspeto das misturas de menor concentração dos solventes (1 ao 10) com os vários pigmentos (PA-0 a PA-6 da esquerda para a direita) com o uso da centrífugadora.	64
Tabela D.4. Classificações dadas aos diferentes solventes relativamente a cada PA (escala de afinidade relativa: 1 - alta afinidade 6 - baixa afinidade) na parte experimental III (menores concentrações).	66
Tabela E.1. Registo fotográfico, logo após agitação primeiro e após 30 minutos de repouso, e correspondente classificação/score das misturas de P-0 com cada solvente.	67
Tabela E.2. Parâmetros de solubilidade de Hansen, raio da esfera de Hansen e RED (relativo ao P-0) para os pigmentos P-0 a P-4, obtidos na primeira parte incluindo na esfera solventes classificados com 1, 2 e 3.	68
Tabela E.3. Registo fotográfico, logo após agitação primeiro e após 30 minutos de repouso, e correspondente classificação/score das misturas de T-0 com cada solvente.	68
Tabela E.4. Em cima, os parâmetros de solubilidade de Hansen, raio da esfera de Hansen e RED (relativo ao T-0) para os pigmentos T-0 a T-4, obtidos na primeira parte da presente dissertação incluindo na esfera solventes classificados com 1, 2 e 3. Em baixo, os mesmos obtidos na dissertação anterior [30].	69

Notação e Glossário

R	Constante universal dos gases perfeitos	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Ra	Distância entre os parâmetros de solubilidade de Hansen de dois materiais	$\text{MPa}^{1/2}$
Ro	Raio da esfera de solubilidade de Hansen	$\text{MPa}^{1/2}$
T	Temperatura	K
t_s	Tempo de sedimentação	s
V	Volume	m^3
V_m	Volume molar	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

Letras gregas

δ	Parâmetro de solubilidade	$\text{J}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$
ΔU_{vap}	Energia de vaporização	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
ΔW	Trabalho pressão x volume	J
ΔP	Pressão	Pa
ΔH_{vap}	Calor de vaporização	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
δ_D	Componente relativa às interações dispersivas dos parâmetros de solubilidade de Hansen	$\text{MPa}^{1/2}$
δ_P	Componente relativa às interações polares dos parâmetros de solubilidade de Hansen	$\text{MPa}^{1/2}$
δ_H	Componente relativa às ligações de hidrogénio dos parâmetros de solubilidade de Hansen	$\text{MPa}^{1/2}$
ρ_P	Massa volúmica da partícula	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
ρ_S	Massa volúmica do líquido	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
η	Viscosidade do líquido	cP

Lista de Siglas

CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CIN	Corporação Industrial do Norte, S.A.
d.e.c.	Densidade da energia de coesão
HSP	<i>Hansen Solubility Parameters</i>
HSPiP	<i>Hansen Solubility Parameters in Practice</i>
ISO	<i>International Organization of Standardization</i>
MEK	<i>Methyl Ethyl Ketone</i>
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PA	Pigmento anticorrosivo
PGME	<i>Propylene Glycol Methyl Ether</i>
PGMEA	<i>Propylene Glycol Methyl Ether Acetate</i>
RED	<i>Relative Energy Difference</i>
RPM	<i>Revolutions Per Minute</i>
RST	<i>Relative Sedimentation Time</i>
SI	<i>International System</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Um revestimento industrial é uma camada de substância que é adicionada a uma superfície com a principal função de protegê-la dos elementos naturais a que esta está sujeita [1]. Nas últimas décadas, o crescimento da procura por um maior desempenho e funcionalidade e/ou menor custo e/ou menor impacto para a saúde e ambiente dos revestimentos, aliado à complexidade das novas legislações e à concorrência, está a impulsionar a indústria dos produtos de pintura [2, 3].

Os revestimentos contêm muitas matérias-primas distintas: solventes, pigmentos, resinas, aditivos, cargas, entre outras. E, para determinar a adequação de novas formulações são feitos numerosos testes de tentativa e erro, muito repetitivos e demorados, até que uma das formulações cumpra os requisitos mínimos de qualidade. Com isto, o ritmo da etapa da formulação está dependente do tempo necessário para a avaliação das propriedades específicas do produto. A indústria de produtos de pintura procura, então, desenvolver novas abordagens de formulação mais rápidas, sem aumentar significativamente a complexidade do processo [2, 4].

Os parâmetros de solubilidade de Hansen (*Hansen Solubility Parameters*, HSP) foram desenvolvidos por Charles Hansen, em 1967, através da divisão do parâmetro de solubilidade de Hildebrand em três componentes que representam os vários tipos de interações dos materiais, as interações dispersivas, δ_D , interações polares, δ_P , e as ligações de hidrogénio, δ_H [5, 6]. Estes caracterizam os materiais e, conforme a proximidade dos valores dos HSP destes, é possível prever a afinidade, compatibilidade ou semelhança. Foi possível então quantificar o fundamento “semelhante dissolve semelhante”, que é expandido para “semelhante procura semelhante” de modo simples e eficaz [6, 7].

Para o cálculo dos HSP de uma substância, é necessário estudar a sua afinidade com vários solventes, cujos HSP já são conhecidos, a partir da análise e da classificação dos solventes conforme a afinidade. A partir de um *software*, nesta dissertação foi usado HSPiP (*Hansen Solubility Parameters in Practice*), as substâncias são representadas num espaço tridimensional por uma esfera que compreende os solventes que se consideram compatíveis com a substância e exclui os restantes solventes, as coordenadas do centro da esfera são os HSP do material, $[\delta_D; \delta_P; \delta_H]$.

Esta dissertação teve como base dissertações previamente realizadas na CIN, que iniciaram o estudo dos parâmetros de solubilidade de Hansen de vários constituintes dos produtos de

pintura, com finalidade de prever compatibilidades e semelhanças entre esses, indicar possíveis substituições nas formulações e, em paralelo, otimizar o processo de formulação de revestimentos industriais.

O objetivo da presente dissertação consistiu em desenvolver um método prático e menos subjetivo para o cálculo dos HSP que preveja de forma eficaz possíveis substituições e melhorias nas formulações de revestimentos industriais.

1.2 Apresentação da Empresa

A CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A. é uma empresa portuguesa com sede na Maia, onde se encontram instalados o centro de investigação e desenvolvimento, o centro de distribuição e a sua principal fábrica de tintas líquidas. A sua principal atividade consiste no fabrico e comércio de tintas e vernizes e atua nos seguintes quatro segmentos de mercado: construção civil, indústria, proteção anticorrosiva e *yachting and marine* [8].

A marca CIN, fundada em 1907, conta com mais de 100 anos de experiência e conhecimento, tendo alcançado a liderança nacional em 1992 e tendo sido reconhecida como Líder Ibérica três anos depois. No presente ano, 2023, alcançou o 10º lugar no *ranking* dos maiores fabricantes de tintas na Europa. Atualmente é composta por 10 fábricas, 14 centros de armazenamento e distribuição e 8 centros de investigação e desenvolvimento, localizados em diversos países, como Portugal, Itália, Espanha, França, Angola e Moçambique [8].

1.3 Contributos para o Trabalho

Nesta dissertação estudaram-se vários métodos de cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hansen e desenvolveram-se vários métodos experimentais, de forma a diminuir a subjetividade inerente à determinação dos HSP das matérias-primas.

Com um método experimental mais objetivo, os HSP dos materiais são mais fidedignos e poderão ser calculados por qualquer experimentalista de maneira mais imparcial. Este método poderá ser utilizado na substituição de matérias-primas utilizadas nas formulações por matérias-primas alternativas de maneira mais assertiva e rápida.

1.4 Organização da Dissertação

A presente dissertação de mestrado encontra-se organizada em 7 capítulos. O primeiro capítulo apresenta, brevemente, os produtos de pintura e tintas. É feita também uma sucinta apresentação da CIN, empresa onde foi realizado o trabalho.

O segundo capítulo, Contexto e Estado de Arte, contem o enquadramento teórico preciso para a realização e compreensão da dissertação. Engloba conceitos de produtos de pintura e tintas,

a origem e progresso dos parâmetros de solubilidade de Hansen, finalizando com a sua aplicabilidade na indústria de produtos de pintura e o seu desenvolvimento na CIN.

No capítulo 3, Materiais e Métodos, são apresentadas as matérias-primas e solventes usados ao longo deste trabalho. É também feita a apresentação do *software* HSPiP e dos diferentes métodos para o cálculo dos HSP dos pigmentos anticorrosivos.

No quarto capítulo, Resultados e Discussão, apresentam-se os resultados obtidos, acompanhados da sua explicação e discussão.

No quinto capítulo, Conclusão, dispõem-se de forma breve as conclusões mais importantes desta dissertação.

No capítulo 6, Avaliação do trabalho realizado, é feita uma análise e apreciação global do trabalho desenvolvido, abordando também limitações existentes e deixando sugestões para dar continuidade a este trabalho.

Por fim, todas as referências usadas ao longo do trabalho estão no Capítulo 7, e a informação adicional, complementar a esta dissertação está apresentada nos vários Apêndices.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Produtos de pintura e noções gerais sobre tintas

A norma NP EN ISO 4618:2022 é um documento que define os termos utilizados no contexto dos produtos de pintura, como tintas, vernizes e as matérias-primas destes. Este documento designa um produto de pintura como um “produto líquido, em pasta ou em pó, que quando aplicado num substrato forma uma película protetora decorativa e/ou com propriedades técnicas particulares”. Um revestimento por pintura é uma camada contínua constituída por uma ou várias aplicações de um produto de pintura num substrato [9]. É de salientar que o bom desempenho de um revestimento por pintura depende também das características do substrato e a respetiva preparação de superfície.

Dos vários produtos de pintura destacam-se as tintas, que, segundo a norma anteriormente referida, se tratam de um “produto de pintura pigmentado líquido, em pasta ou em pó, que quando aplicado num substrato forma uma película opaca dotada de propriedades protetoras, decorativas ou técnicas particulares” [9]. Estas podem ser aplicadas a praticamente qualquer substrato novo ou a substratos previamente pintados.

Características como a variedade de cores (incluindo aspeto metálico), diferentes níveis de brilho, combinadas com a simplicidade de utilização, fazem das tintas o produto perfeito para modificar o aspeto de qualquer superfície ou construção (desde pisos e paredes, até automóveis e mobiliário). Estas são vastamente usadas em contexto decorativo e contribuem, assim, para espaços visualmente mais atrativos e aconchegantes [10]. Também no caso da limpeza e higiene, a pintura torna as superfícies menos porosas e rugosas, sendo estas mais fáceis de limpar e manter limpas. Adicionalmente, o uso de cores claras também ajuda na limpeza regular necessária à saúde, pois não disfarça a sujidade presente na superfície que deve ser removida. Para o caso da iluminação e eficiência energética, as cores claras contribuem para uma iluminação de espaços melhorada, enquanto as cores escuras podem ser usadas para reduzir o efeito intenso da luz e superfícies brilhantes. Por último, a utilização das tintas pode ter também um propósito de visibilidade e segurança. Neste caso, as tintas são utilizadas para marcar vias públicas e locais de estacionamento, bem como para aplicar códigos de cores a sinais de trânsito, equipamentos e tubagens. Usam-se tintas antiderrapantes em pavimentos e passagens de peões e tintas ignífugas em estruturas de edifícios, para garantir e manter a segurança [10].

A pintura é uma parte crucial da manutenção de superfícies no exterior, pois a seleção apropriada da tinta e o seu modo de aplicação podem prolongar consideravelmente a vida útil do objeto revestido e diminuir significativamente os gastos de reparação. Mesmo que o custo

da tinta seja pequeno ou quase residual em comparação com o valor completo da estrutura ou equipamento em que é utilizada, essa camada protege o substrato contra a deterioração ambiental provocada, por exemplo, por chuva, vento, luz solar, variações da temperatura, produtos químicos, fungos e bactérias [10].

Na proteção e decoração de superfícies também se aplicam vernizes. Geralmente, um verniz distingue-se de uma tinta apenas pelo facto de não ser pigmentado, o que faz com que, quando aplicado em camada fina, se converta numa película seca transparente ou translúcida e não opaca. Um verniz pode ser corado, mas a cor é, neste caso, conferida por corantes, que são solúveis no verniz [10].

A presente dissertação foi desenvolvida no grupo de produtos industriais, portanto, o foco incide sobre as tintas industriais. Na CIN, as tintas industriais estão principalmente orientadas para a pintura de substratos metálicos e a sua principal função é a proteção de alto desempenho destes [11].

Um revestimento industrial é uma camada de uma substância adicionada a uma superfície para proporcionar proteção e melhorar o aspeto da superfície [11]. A principal função de um revestimento industrial é proteger uma superfície contra os elementos naturais e outras formas de danos [1].

Existe uma variedade enorme de revestimentos industriais, cada um com características diferentes e com propriedades únicas e benéficas. O tipo de ambiente e a natureza da superfície a revestir determinam o revestimento específico que deve ser utilizado [1]. A CIN formula de momento produtos que se inserem nas diversas áreas, sempre cumprindo com as normas restritas e com atenção à sustentabilidade e ao ambiente. Estes produtos servem para proteção de equipamentos e maquinarias que estão sob ambientes agressivos e corrosivos, produtos para tanques e embalagens da indústria alimentar, revestimentos para garrafas de gás e tambores metálicos que necessitam de resistência ao impacto e desgaste, bem como revestimentos para transportes, conferindo-lhes resistência e durabilidade, não deixando de lado, a criatividade e o aspeto visual, entre muitas outras aplicações [11].

2.1.1 Composição de uma tinta líquida

Um produto de pintura é constituído por uma mistura diversa de componentes. Estes têm diferentes propriedades funcionais, distintos modos de incorporação e desenvolvem diferentes interações entre si. Tudo isto contribui para um produto final com especificações e atributos únicos, como, por exemplo, o tipo de superfície onde esta deverá ser aplicada, o método de aplicação, o tempo de secagem e as características da película (cor, brilho, aspeto, espessura, resistência química e mecânica). A composição de uma tinta é variável consoante a sua

natureza e finalidade, a qualidade pretendida para a película e também de acordo com a situação do mercado relativa a esses componentes [10].

Genericamente, como se encontra representado na Figura 2.1, uma tinta líquida é composta por pigmentos, resinas (também designadas como ligante, veículo fixo ou aglutinante) solventes, cargas e aditivos [10].

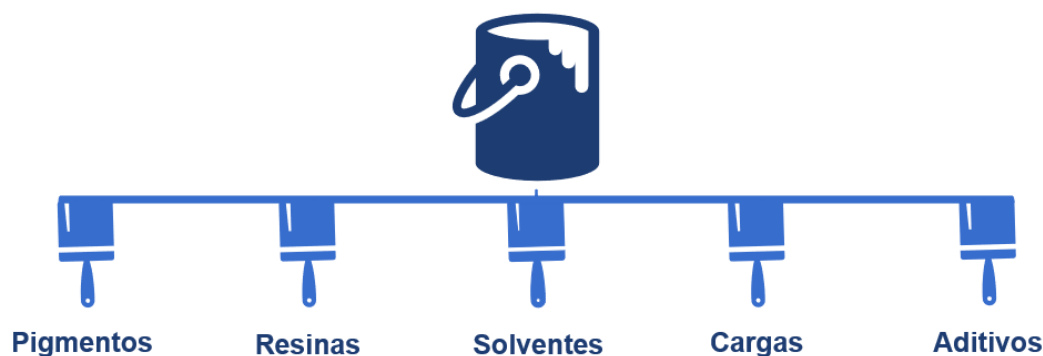


Figura 2.1. Composição genérica de uma tinta líquida.

Pigmentos são sólidos finamente divididos, de natureza orgânica ou inorgânica, insolúveis no veículo da tinta (água, solventes e resinas) e que conferem principalmente cor e poder de cobertura (opacidade). Os pigmentos funcionais conferem funções adicionais, como proteção anticorrosiva, isolamento, absorção e reflexão infravermelha. Os pigmentos devem ser capazes de resistir às condições do ambiente em que são utilizados, tanto durante a fabricação, como na exposição ao ambiente em que as tintas são utilizadas. Os diversos pigmentos, mediante a sua natureza e qualidade, apresentam diferentes níveis de resistência [10].

A resina ou ligante é uma substância orgânica que pode ser sólida, semissólida ou líquida, e é responsável pela formação de película, ou seja, pela criação de uma camada contínua resultante da aplicação do produto de pintura sobre um substrato. Por este motivo, diz-se ser o componente mais importante. As resinas são designadas pela sua natureza química e, dependendo desta, terá diferentes características: brilho, resistência química, aspeto de película, tempo de secagem e facilidade de aplicação. Também conferem propriedades mecânicas ao produto, especialmente, em relação à flexibilidade, dureza superficial e resistência ao risco [10, 12].

O solvente é um líquido, volátil sob determinadas condições de secagem, que tem como principal função diluir a resina e ajustar a viscosidade da tinta. Este está relacionado com a viscosidade da tinta e a velocidade de secagem, devido à sua taxa de evaporação; durante o processo de secagem ocorre a formação da película seca. As tintas podem ser classificadas como sendo de base solvente, quando o principal componente da matéria volátil faz parte do grupo dos hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos ou do grupo dos oxigenados (álcoois,

acetatos, cetonas, éteres, etc.), ou de base aquosa, quando o principal componente da matéria volátil é água [9].

As cargas são substâncias sólidas inorgânicas de origem mineral, insolúveis no veículo, que se apresentam sob a forma de partículas de tamanho variável. Estas não contribuem significativamente para o poder de cobertura e geralmente não interferem na cor. São incorporadas nas tintas, com o fim de lhes modificar determinadas características como a viscosidade, brilho, textura, permeabilidade da película, resistência mecânica e comportamento anticorrosivo. Além disso, podem ser adicionadas por razões económicas [10].

Por fim, os aditivos são substâncias líquidas ou sólidas, normalmente adicionados em pequena percentagem (inferiores a 5 %), destinados a melhorar as condições de processamento e de aplicação das tintas, bem como determinadas propriedades da película seca. Normalmente, designam-se pelo nome da função específica que desempenham na tinta. Os aditivos podem ser denominados, então, de dispersantes, antiespuma, molhantes, reológicos, promotores de aderência, inibidores de corrosão, biocidas e surfactantes (aditivos de superfície) [10].

2.1.2 Fabrico e formulação de tinta

A produção de tintas consiste, essencialmente, na medição precisa das matérias-primas, seguida da mistura, dispersão e moagem dos pigmentos e cargas no veículo fixo com o auxílio de equipamentos adequados (agitadores, dispersores e moinhos). De maneira geral, o processo de fabrico de todos os tipos de tintas é semelhante. Algumas exceções podem verificar-se no fabrico de produtos com tipologias diferentes (algumas tintas de acabamento, alguns primários e alguns vernizes). Exemplificando, estes podem requerer um maior tempo de moagem para aumentar o grau de moagem, isto confere-lhes um aspeto de película de maior qualidade; ou, apesar de ter pigmentos e cargas, estes podem não precisar do processo de moagem, pois os produtos podem ter uma textura mais grosseira [10, 13].

Descrevendo mais detalhadamente, a etapa da pré-mistura tem como intuito a incorporação das partículas sólidas no veículo líquido. O dispersor desfaz os agregados das partículas sólidas, através de forças de corte ou cisalhamento, separando as partículas primárias e os agregados mais pequenos que, de outro modo, se manteriam aglomeradas devido a forças de atração superficiais. Também pode ser feita a moagem, esta que é uma etapa realizada num moinho de esferas, com o objetivo de se obter uma determinada distribuição de tamanhos de partícula. No moinho, as partículas sólidas de pigmentos e cargas estão sujeitas a forças de corte e de impacto causadas pelo movimento das esferas na cuba de moagem [14].

Concluídas as etapas de dispersão e moagem, a mistura é transferida para outro tanque, o tanque de acabamento, onde são adicionadas as matérias-primas restantes para o acabamento na ordem pré-definida. Uma vez finalizada a formulação, ajustes são feitos para afinar a cor,

o pH (se o produto for de base de água), a viscosidade e a força corante das bases tintométricas pigmentadas. A etapa descrita é denominada de controlo de qualidade. Para além dos ajustes, durante esta etapa são verificadas algumas características, tais como aspeto de película, massa volúmica, viscosidade, pH (produtos de base aquosa), cor, secagem, aderência ou outras [14]. Depois de concluído o fabrico da tinta, esta passa para a etapa da filtração, para remover partículas de tamanho indesejado e impurezas, e, por fim, a etapa do enchimento [14]. As várias etapas encontram-se ilustradas na Figura 2.2.

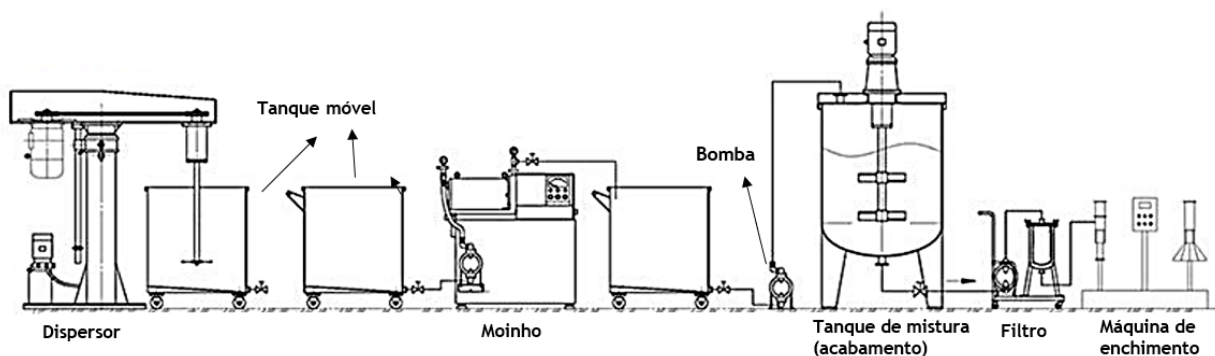


Figura 2.2. Diagrama geral do fabrico de tintas (adaptado de [15]).

Antes de se passar para o fabrico da tinta, acontece o processo de formulação. Neste é feito o estudo e interpretação das necessidades do cliente ou do mercado, e, a partir daí, encadeia-se o processo de desenvolvimento de um produto que apresente as características e desempenho desejados a um custo aceitável. Deste modo, o desenvolvimento de novos produtos ou a modificação de produtos existentes deve integrar as considerações anteriores e decorre pelas seguintes razões: aumentar o portfolio de produtos, preencher uma lacuna do mercado, manter vantagens competitivas, competir com produtos da concorrência, atrair novos clientes, satisfazer necessidades de clientes, substituir produtos com matérias-primas obsoletas ou com restrições legislativas [13].

A vasta quantidade de matérias-primas existentes no mercado e a sua seleção criteriosa é uma tarefa tão importante quanto difícil. Isto, porque, por vezes, não serve de muito escolher as melhores matérias-primas, se estas, quando usadas em combinação, se demonstram incompatíveis entre si.

Para o desenvolvimento de um novo produto, normalmente, recorrem-se a procedimentos de tentativa erro, muito repetitivos e demorados, para obter os resultados desejados. No entanto, a aplicação dos parâmetros de solubilidade é uma abordagem com base científica que tem sido amplamente utilizada nas indústrias de produtos de pintura e tem sido uma forma importante de minimizar o trabalho necessário.

2.2 Parâmetros de solubilidade

O conceito de parâmetro de solubilidade foi inicialmente introduzido em 1916 por Hildebrand [16]. Hildebrand constatou que o parâmetro de solubilidade, δ , é igual à raiz quadrada da densidade da energia de coesão (*d.e.c.*). Esta, por sua vez, é definida pelo quociente entre a energia de vaporização do componente, ΔU_{vap} , e o volume molar do mesmo componente, V_m , como está descrito na Eq. (2.1) [17, 18].

$$\delta = \sqrt{(d.e.c.)} = \sqrt{\frac{\Delta U_{vap}}{V_m}} = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - R \cdot T}{V_m}} \quad (2.1)$$

Hildebrand raciocinou que, para dissolver um soluto, era necessário vencer a atração intermolecular entre as moléculas do solvente e separá-las. Este fenómeno é equivalente à ebulição do solvente e, portanto, a energia necessária para ferver o solvente, denominada de calor de vaporização (ou entalpia), é igual à energia de coesão [17]. Parte da energia na vaporização também é atribuída ao trabalho pressão x volume, trabalho realizado quando há compressão ou expansão do fluído (*pressure volume work*, $\Delta W = \Delta P \cdot V$, para vaporização a pressão constante). Esse trabalho, para gases perfeitos, é igual a $R \cdot T$. Sendo a mudança de volume negligenciável, subtrai-se a parcela do trabalho pressão x volume ao valor do calor de vaporização, ΔH_{vap} [5, 17].

Visto que soluto e solvente tem de superar as suas interações intermoleculares e, como parâmetros de solubilidade similares levam a excessos de energia pequenos, é ideal que os componentes tenham parâmetros de solubilidade próximos para que estes sejam miscíveis, quantificando assim o princípio de “semelhante dissolve semelhante” [17, 18].

Esta abordagem serviu principalmente para a previsão da compatibilidade para sistemas não polares. A sua desvantagem de não especificar as interações, que estavam todas indiscriminadas num único valor, levou à sua descontinuidade e atualmente não tem grande aplicabilidade [19, 20]. Segue um exemplo onde o parâmetro de solubilidade de Hildebrand ou o parâmetro de solubilidade total leva a previsões erradas - o isopropanol com δ de $11,6 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ e NMP (n-metil-2-pirrolidona) com δ de $11,3 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ têm valores bastante próximos, mas não se estão a distinguir os efeitos da polaridade e das pontes de hidrogénio que têm um impacto indubitável no que toca às afinidades dos componentes [17].

Apesar das limitações, Hildebrand conseguiu representar o primeiro modelo preditivo da solubilidade amplamente aceite e este foi a base para vários avanços nesta área e a criação de outros modelos e parâmetros, como os parâmetros de solubilidade de Hansen [18, 19].

2.3 Parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP)

Os parâmetros de solubilidade de Hansen foram desenvolvidos na dissertação de doutoramento de Charles Hansen, “The three-dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient” [7]. Nesta, ele debruçou-se sobre as propriedades dos solventes e atração de materiais com grande foco na indústria de produtos de pintura. A sua investigação, como já foi mencionado, teve como base o trabalho de Hildebrand, para além deste, muitos outros esforços e descobertas foram feitos. Na sua dissertação, Hansen menciona Blanks que, em 1964, dividiu o parâmetro de solubilidade introduzido por Hildebrand em duas componentes: dispersão e contribuições polares, que foi um ponto de partida para o seu estudo [6].

Em 1967, Hansen propôs a divisão do parâmetro de solubilidade de Hildebrand em três componentes denominados de parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP). Estes representam as várias tipos de interação, as interações dispersivas, δ_D , interações polares, δ_P , e as ligações de hidrogénio, δ_H [5, 6]. Estes estão relacionados como expressa a Eq. (2.2), as unidades SI para todos os parâmetros é MPa^{1/2}.

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (2.2)$$

Conhecidas também como forças de London, as forças de dispersão ocorrem entre qualquer par adjacente de átomos ou moléculas quando estes estão suficientemente próximos. Estas interações são responsáveis pelas forças de atracção entre moléculas orgânicas não-iónicas e não-polares. A ocorrência destas interações de curto alcance deve-se ao facto de qualquer átomo possuir, num determinado instante, um momento de dipolo induzido, em resultado do movimento dos eletrões em torno dos núcleos. Quando as moléculas se aproximam umas das outras, os dipolos temporários de uma molécula induzem dipolos opostos nas outras moléculas que se aproximam, resultando assim numa força atrativa líquida. Embora as interações individuais entre pares de átomos sejam relativamente fracas (cerca de 2 kJ·mol⁻¹), a contribuição total das forças de dispersão para a ligação pode ser muito significativa [21, 22].

As forças polares são resultantes de interações dipolo-dipolo permanente entre duas moléculas polares. A polaridade molecular acontece por causa da distribuição e partilha desigual da carga eletrónica da molécula, isso deve-se à polaridade das ligações e da geometria intrínseca da molécula [23]. É de notar que as moléculas simétricas terem zero momento dipolo, não é fundamento para lhes ser dado um parâmetro de solubilidade polar de valor nulo [7].

Por último, as ligações de hidrogénio são um tipo de interação dipolo-dipolo formado entre um protão de átomo de hidrogénio ligado a um átomo ou grupo eletronegativo e outro átomo eletronegativo rico em eletrões que possui um par de eletrões não-ligantes, como os átomos de oxigénio e azoto [24].

Hansen expandiu a quantificação do fundamento “semelhante dissolve semelhante” que é expandido para “like seeks like” (semelhante procura semelhante) com a ajuda dos HSP pois estes são aplicáveis para qualquer substância, como materiais que não se dissolvem. Por conseguinte, solventes com parâmetros de solubilidade semelhantes vão ser miscíveis e são capazes de dissolver polímeros com parâmetros próximos. No caso de uma substância insolúvel, o solvente irá demonstrar uma melhor compatibilidade/dispersibilidade se os HSP destes são idênticos [7].

Cada substância é representada num espaço tridimensional por uma esfera, de nome esfera de solubilidade de Hansen, que compreende os solventes que se consideram compatíveis com a substância e excluiu os restantes. O conjunto de coordenadas que representa o centro da esfera é definido pelos parâmetros de solubilidade de Hansen [25]. Uma esfera genérica encontra-se representada na Figura 2.3.

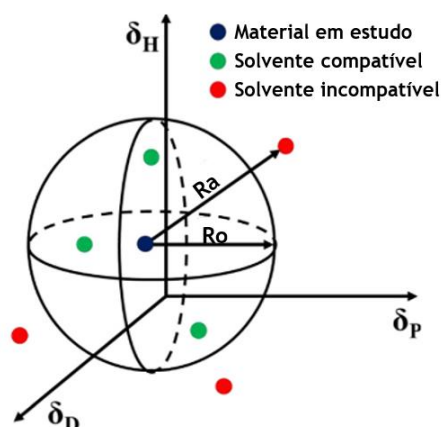


Figura 2.3. Representação esquemática de uma esfera de Hansen (adaptada de [26]).

Ra representa a distância entre dois materiais e é calculado a partir dos parâmetros destes como indica a Eq. (2.3), um fator de 4 foi introduzido à parcela das interações dispersivas para diferenciar as forças moleculares das atômicas [7]. Ro representa o raio da esfera da solubilidade/compatibilidade de Hansen.

$$Ra^2 = 4 \cdot (\delta_{D2}^2 - \delta_{D1}^2)^2 + (\delta_{P2}^2 - \delta_{P1}^2)^2 + (\delta_{H2}^2 - \delta_{H1}^2)^2 \quad (2.3)$$

Quanto mais pequeno o valor de Ra , mais compatíveis/semelhantes serão os materiais e Ro é o valor máximo que Ra pode adquirir para que o material ainda seja considerado compatível/semelhante. *RED*, *Relative Energy Difference* (diferença da energia relativa), foi definido como o rácio entre a distância entre os materiais e o raio da esfera de Hansen do material, Eq. (2.4) [20].

$$RED = \frac{Ra}{Ro} \quad (2.4)$$

Um valor de zero para *RED* significa que não há diferença energética entre os materiais. *RED* menor que 1 indica grande compatibilidade entre os materiais. O aumento deste valor indica uma pior compatibilidade progressivamente. Este rácio permite a identificação rápida de materiais de interesse [20].

2.3.1 Caracterização para materiais insolúveis

Os parâmetros de solubilidade de Hansen têm grande aplicabilidade e universalidade podendo ser usados também para materiais micrométricos e nanométricos nos quais a solubilização não ocorre. Para se poderem caracterizar as partículas micrométricas ou nanométricas de um material insolúvel é necessário avaliar o comportamento destas partículas na mistura com os vários solventes, para tal recorre-se à avaliação visual da suspensão e/ou sedimentação. Quanto maior a interação do sistema solvente-material, mais lenta será a sedimentação. No entanto é necessário ter também em consideração a viscosidade do solvente e as diferenças da massa volúmica entre o solvente e as partículas pois estes afetam o tempo de sedimentação [7]. De uma forma puramente intuitiva, é fácil entender que quanto maior for a viscosidade do solvente mais lenta será a sedimentação das partículas; e quanto maior for a massa volúmica das partículas relativamente à massa volúmica do solvente mais rápida será a sedimentação. Para ter em consideração estes fatores, foi definido o tempo de sedimentação relativo *RST* (*Relative Sedimentation Time* - tempo de sedimentação relativo) que corrige então o tempo de sedimentação (t_s) com a diferença da massa volúmica entre a partícula (ρ_P) e o líquido (ρ_S) e a viscosidade do líquido (η), Eq. (2.5) [7].

$$RST = t_s \cdot \frac{\rho_P - \rho_S}{\eta} \quad (2.5)$$

Novos métodos foram desenvolvidos nos últimos anos para determinação mais objetiva dos parâmetros de solubilidade de Hansen para partículas usando uma versão adaptada da equação anterior. Em 2018, Süß *et al.* [20] usaram uma centrífuga analítica, com um sistema ótico integrado, que permite medir a transmitância de luz das misturas ao longo do tempo da centrifugação. Durante a experiência toda a altura da amostra está a ser analisada, conseguindo criar perfis de sedimentação. Normalizaram o *RST* obtido para cada mistura, dividindo o valor obtido pela equação anterior pelo *RST* máximo, ou seja, o mais valor alto de todas as experiências. O valor normalizado de *RST* foi considerado 0 para a mistura que depositou mais rapidamente. Com isto dividiram os valores de *RST* obtidos de 0 a 0,5, classificando os solventes destas misturas como maus, e de 0,5 a 1, os solventes destas misturas foram considerados bons [27].

2.4 Parâmetros de solubilidade de Hansen na indústria de produtos de pintura

A utilização dos parâmetros de solubilidade de Hansen já conta com muitos anos na área dos produtos de pintura. Estes são amplamente usados para seleção de solventes, para uma compreensão simples do comportamento destes em contacto com os restantes constituintes da tinta, para prever e analisar a compatibilidade de polímeros e a dispersão de pigmentos [7].

O uso dos HSP, com auxílio de *softwares* desenvolvidos que permitem o cálculo rápido dos mesmos, torna a formulação de produtos de pintura, que necessitava de muito tempo e repetição do processo de mistura de constituintes e avaliação até alcançar os resultados satisfatórios, num processo mais racional e eficiente [28].

Os constituintes dos produtos de pintura, tanto os solúveis como os insolúveis, conseguem ser caracterizados com os parâmetros de solubilidade de Hansen, de acordo com a sua solubilidade, dispersibilidade, afinidade e compatibilidade. Consegue-se prever assim a estabilidade e compatibilidade do conjunto. Dado o seu carácter preditivo, esta metodologia poderá potenciar uma economia de tempo e de custos em ensaios de otimização de formulações, sendo este um grande ponto de partida para uma indústria que está sempre à procura de inovar e de formular novos produtos [7].

Na CIN, já foram realizadas duas dissertações da autoria de Hermenegildo Tucale em 2021 [29] e de Marta Pereira em 2022 [30] com base nos parâmetros de solubilidade de Hansen, com o objetivo de integrar a sua utilização no desenvolvimento de novas formulações, especialmente, na procura de matérias-primas alternativas. Isto é possível calculando-se os HSP das matérias-primas e depois verificar qual destas tem HSP mais próximos à matéria-prima padrão, pois essa será a mais semelhante e, portanto, a melhor alternativa. A primeira dissertação teve maior foco na descoberta do método e perceber a sua aplicação possível e a viabilidade. A segunda continuou o que já tinha sido feito, concentrando-se na determinação dos HSP de pigmentos, cargas de natureza mineral, aditivos e outras matérias-primas. Para validar o método recorreu-se à avaliação de produtos onde se substituíram o constituinte em estudo, e verificar se o produto substituído com o material que tem HSP mais próximo ao padrão tem o melhor comportamento e estabilidade.

3 Materiais e Métodos

Esta dissertação teve como objetivo a melhoria e otimização da metodologia usada para calcular os parâmetros de solubilidade de Hansen de matérias-primas usadas em produtos de pintura. Este trabalho focou-se num sistema de pigmentos anticorrosivos (PA) onde se pretendia descobrir qual destes seria a melhor alternativa ao pigmento anticorrosivo padrão. Os HSP de alguns destes pigmentos já tinham sido calculados na dissertação anterior [30].

Na Tabela 3.1 encontram-se as designações dadas aos pigmentos anticorrosivos utilizados e a natureza química de cada e na Tabela 3.2 estão apresentadas as massas volúmicas respetivas que se encontram nas fichas técnicas e também determinadas experimentalmente neste trabalho. Recorreu-se à técnica de picnometria de hélio, com esta determina-se o volume ocupado pelo material que é calculado através da variação da pressão de hélio, sabendo a massa utilizada, calcula-se facilmente a massa volúmica. Os valores experimentais não se distanciam muito dos das fichas técnicas, mas faz diferença quando os comparamos e sequenciamos do mais denso para o menos denso.

Tabela 3.1. Natureza química dos pigmentos anticorrosivos estudados.

Pigmento anticorrosivos	Natureza química
PA-0	Fosfato de zinco tetrahidratado
PA-1	Ortofosfato de zinco e alumínio hidratado
PA-2	Ortofosfato de zinco básico hidratado organicamente modificado
PA-3	Fosfato de cálcio e magnésio
PA-4	Ortofosfato de zinco, molibdénio e alumínio hidratado organicamente modificado
PA-5	Trifosfato de alumínio modificado
PA-6	Fosfato de zinco e alumínio

Os pigmentos PA-0 a PA-5 foram usados ao longo de toda a dissertação, o pigmento PA-6 foi introduzido mais tarde na segunda parte experimental.

Tabela 3.2. Massa volúmica dos pigmentos anticorrosivos estudados. Os valores experimentais foram determinados neste trabalho usando a técnica de picnometria de hélio.

Pigmento anticorrosivos	$\rho_p / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (fichas técnicas)	$\rho_{p,experimental} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
PA-0	3,3	3,0
PA-1	2,8	2,8
PA-2	3,6	3,2
PA-3	2,8	2,5
PA-4	3,7	3,1
PA-5	2,5	2,3
PA-6	2,7	2,6

3.1 Determinação dos HSP - HSPiP

Com base no livro de Charles Hansen, “*Hansen Solubility Parameters: A User’s Handbook*”, onde estão explicados todos os detalhes para o cálculo dos HSP a partir da esfera de Hansen, Steve Abbott desenvolveu com a ajuda e apoio do próprio Charles Hansen uma ferramenta prática, HSPiP (*Hansen Solubility Parameters in Practice*), esta foi criada também em parceria com Hiroshi Yamamoto. HSPiP é um *eBook*, um software, uma coleção de *datasets* e vários pacotes de exemplos. Atualmente, inclui dados e valores dos HSP de mais de 10 000 produtos químicos [31].

O *software* oferece muitas funcionalidades, mas para esta dissertação, o interesse incide no cálculo dos HSP (o centro da esfera) e a sua representação no espaço tridimensional. Para tal, é preciso classificar a afinidade entre a matéria-prima em estudo, cujos HSP são desconhecidos, e um conjunto de solventes.

Observação é o ponto chave para a classificação, conforme o aspeto da mistura matéria-prima mais o solvente, por exemplo, analisando a sedimentação ou opacidade, afere-se a compatibilidade do conjunto e, com isso, avaliam-se os solventes com diferentes classificações. Essas classificações, referidas como *scores*, podem pertencer a uma escala, de 1 a 6, onde 1 significa que o solvente tem grande compatibilidade com a substância em estudo, de 2 a 5 essa compatibilidade vai diminuindo até chegar à pior compatibilidade possível. Quando a substância deposita de imediato, o solvente é classificado com 6. Também se usou a classificação binária de 1 e 0, onde 1 é um “bom” solvente e 0 um “mau” solvente - denominação usada no HSPiP. Com a escala mais alargada, o utilizador pode definir e criar diferentes esferas, dependendo dos solventes que considera para formar a esfera, os *inside solvents*. De forma a comparar as matérias-primas, todas as esferas destas têm de incluir os mesmos *scores*, para que os valores de HSP sejam comparáveis.

As classificações descritas anteriormente são as clássicas e foram as usadas nesta dissertação. Para além destas, o programa oferece muitas outras potencialidades e os autores aconselham a exploração das mesmas.

A interface do *software* HSPiP encontra-se apresentada na Figura 3.1. Nesta está calculada uma esfera de Hansen de um exemplo fornecido. Na janela que apresenta os valores dos HSP, indicada pela letra E, também contém informação extra que serve para validar os solventes usados. Na figura pode-se observar “Possible δ_D bad fit”, querendo informar que os solventes selecionados não têm grande variância no que toca ao parâmetro da dispersão, o que leva a este tipo de aviso. O “Fit = 1” indica-nos que não há solventes erradamente fora - classificamos como “bons”, mas o algoritmo do programa não os inclui na esfera; ou o contrário, solventes classificados como “maus” foram incluídos na esfera erradamente. Num caso em que haja erros desse tipo, o “Fit” assumirá valores menores e o número de solventes errados é-nos dado no “Wrong In” e “Wrong Out”. Na coluna “RED” esses solventes errados são sinalizados com um asterisco. O conjunto de números, definidos como “Core”, são o erro associado aos parâmetros. Esses podem variar mais ou menos dentro da faixa respetiva, ou seja, calculando a esfera novamente, o programa irá fornecer resultados diferentes.

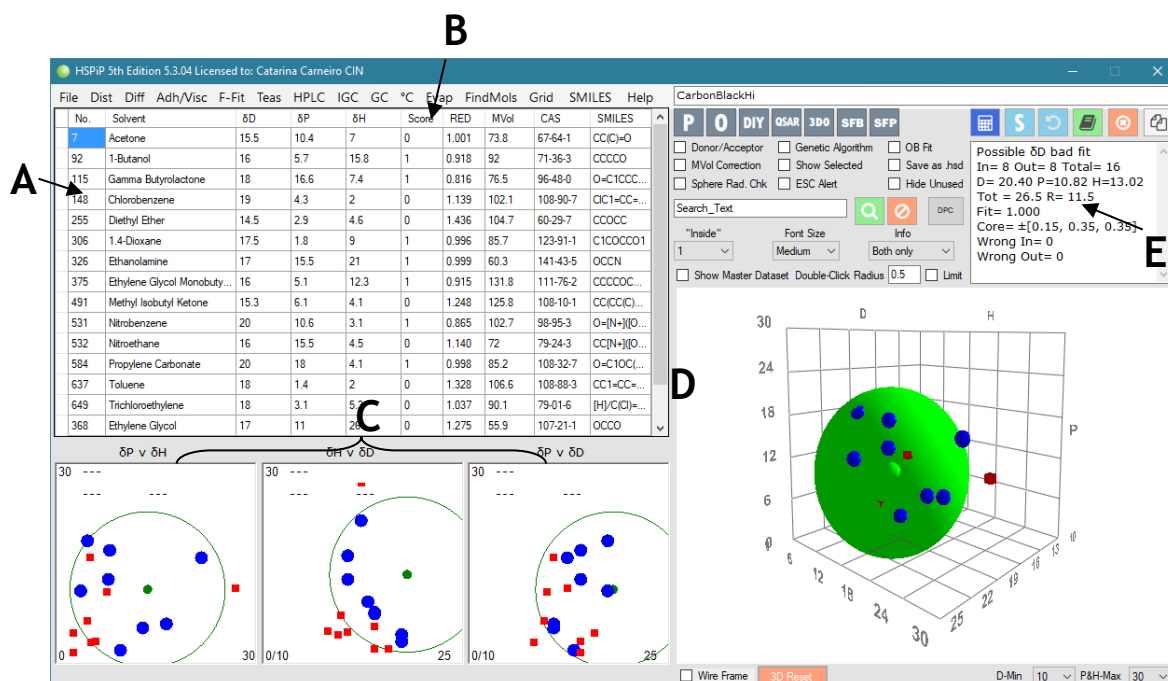


Figura 3.1. Interface gráfica do *software* HSPiP. A - lista dos solventes e as respetivas propriedades e valores de δ_D , δ_P , δ_H ; B - coluna das *scores* atribuídas; C - representação 2D dos HSP; D - esfera de solubilidade de Hansen; E - informação sobre a esfera de solubilidade como os valores dos HSP do composto em estudo.

O *software*, de acordo com o grupo de solventes (Figura 3.1 - letra A) e os scores atribuídos a estes (Figura 3.1 - letra B), calcula os parâmetros de solubilidade de Hansen e dispõe-os graficamente em 2D e 3D (Figura 3.1 - letras C e D, respetivamente). Para o cálculo, precisa de pelo menos 2 *inside solvents* dentro da esfera e pelo menos um solvente fora, caso isso não aconteça o *software* exibe um aviso em formato *pop-up*, Figura 3.2.

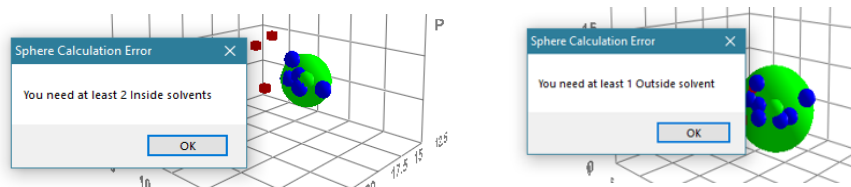


Figura 3.2. *Pop-ups* a avisar que são necessários pelo menos 2 solventes dentro da esfera, à esquerda, e pelo menos 1 solvente fora da esfera, à direita.

Representados pela letra C na Figura 3.1, os *plots* 2D mostram a importância de serem necessários três parâmetros e a representação tridimensional. Os pontos vermelhos (fora da esfera de solubilidade) representam os solventes considerados não compatíveis com a substância em estudo, e os pontos azuis (dentro da esfera) os compatíveis. Verificam-se nos vários planos que solventes vermelhos estão dentro do raio da esfera de solubilidade, o que fornece informação enganosa que a representação 3D remove.

3.2 Determinação dos HSP - trabalho experimental

Genericamente, a determinação experimental dos parâmetros de solubilidade de Hansen segue a seguinte sequência passos [31]:

- Selecionar um conjunto de solventes com valores dos HSP variados.
- Encher um recipiente com solvente e adicionar uma quantidade pequena da substância em estudo, cujos parâmetros de solubilidade de Hansen são desconhecidos.
- Agitar o conjunto solvente + substância.
- Avaliar visualmente a mistura e classificar os solventes.
- Introduzir as *scores* (classificações) no *software* HSPiP.
- Calcular os HSP e a esfera de Hansen com auxílio do *software*.

Neste trabalho testaram-se várias variáveis, nomeadamente o “conjunto de solventes selecionados”, a concentração da substância, o modo de agitação e também o modo como foi feita a classificação das diferentes compatibilidades solvente-partícula. Foi objetivo deste trabalho reduzir a subjetividade inerente ao método simples usado em dissertações anteriores. Por este motivo, o ponto de partida para a parte experimental e primeira fase deste presente trabalho foi precisamente a dissertação realizada no ano passado [30].

Parte Experimental I

Na primeira parte do trabalho experimental desta dissertação reproduziram-se alguns dos ensaios experimentais realizados na dissertação anterior [30]. Foi selecionado o seguinte conjunto de solventes: 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. Estes estão apresentados na Tabela 3.3 com os respectivos HSP, retirados do *software* HSPiP, número de CAS, massa volúmica e a viscosidade a 25 °C, caso não diga o contrário. Os últimos foram recolhidos no banco de dados PubChem, disponível *online* para consulta [32]. Sendo a nafta uma mistura, a informação da massa volúmica foi retirada das fichas técnicas dos fornecedores. Contudo, a viscosidade não se encontrava disposta nestes documentos.

Tabela 3.3. Solventes com os seus valores dos HSP, nº de CAS, massa volúmica e viscosidade.

Nº	Solventes	HSP / MPa ^{1/2}			CAS	ρ_s / g·cm ⁻³	η / cP
		δ_D	δ_P	δ_H			
1	1-Butanol	16	5,7	15,8	71-36-3	0,81	2,54
2	Acetato de Butilo	15,8	3,7	6,3	123-86-4	0,88	0,685
3	Butoxietanol	16	5,1	12,3	111-76-2	0,90	3,15
4	PGME	15,6	6,3	11,6	107-98-2	0,96	1,81 @ 20 °C
5	PGMEA	15,6	5,6	9,8	108-65-6	0,97	1,1
6	Xileno	17,8	1	3,1	106-42-3	0,86	0,603
7	Nafta	17,9	0,7	1,8	8030-30-6	0,88	-
8	Diacetona álcool	15,8	8,2	10,8	123-42-2	0,94	3,2 @ 20 °C
9	MEK	16	9	5,1	78-93-3	0,81	0,40
10	Acetona	15,5	10,4	7	67-64-1	0,79	0,32 @ 20 °C

Quando os valores de HSP são desconhecidos, a melhor abordagem é escolher um conjunto variado de solventes, para cobrir a maior parte do espaço de Hansen. Desta forma escolheram-se solventes das seguintes famílias:

- Álcoois, que tem tendência a formar pontes de hidrogénio (δ_H elevado).
- Cetonas, compostos altamente polares (valores de δ_P mais elevados).
- Hidrocarbonetos, compostos quase apolares (δ_P próximo do 0).

Também foram usados glicóis e um éster para cobrir outras partes do espaço de Hansen.

De modo a analisar a afinidade das matérias-primas em estudo com cada solvente para a determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen, começou-se por encher os frascos com solvente até uma altura de 4 cm, correspondendo a aproximadamente 130 mL, depois

adicionou-se 5 g do pigmento anticorrosivo e, de seguida, agitou-se manualmente durante 30 segundos, de modo a obter uma dispersão satisfatória do pigmento no solvente. É de notar que o arbitrado para a metodologia experimental tem de se manter igual para cada conjunto pigmento + solvente, para se poderem comparar os valores de HSP obtidos.

Parte Experimental II

Na 2ª parte do trabalho experimental foram feitas substituições de alguns dos solventes que não tinham qualquer influência no cálculo dos HSP, pois tinham parâmetros que os afastavam das esferas dos pigmentos anticorrosivos calculados, como podemos verificar na Figura 3.3. Esta substituição só é justificável porque nesta dissertação se está a trabalhar apenas com o mesmo conjunto de pigmentos anticorrosivos e, portanto, pode-se adaptar os solventes de forma que não se estejam a fazer misturas desnecessárias.

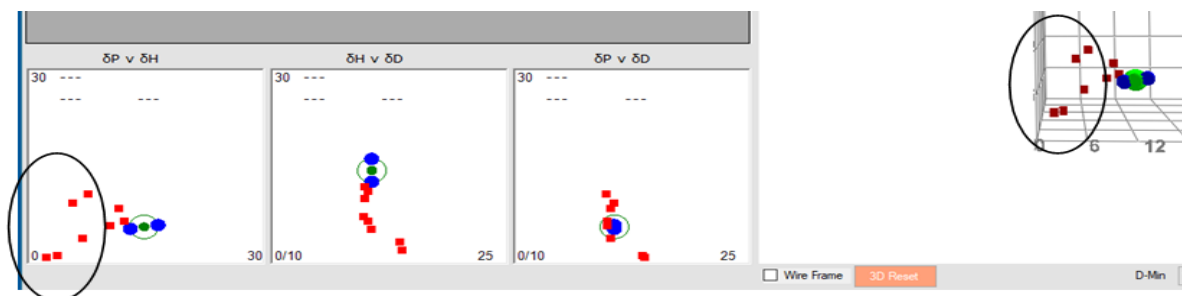


Figura 3.3. Software com os solventes que foram descartados rodeados.

Os novos solventes, isobutanol, butildiglicol, etoxidiglicol, etanol e álcool benzílico e as respetivas características (HSP, número de CAS, massa volúmica e a viscosidade a 25 °C, caso não diga o contrário) estão apresentadas na Tabela 3.4. Os valores dos HSP foram retirados do software HSPiP e os restantes valores foram recolhidos no site da PubChem [32]. A partir da segunda parte os solventes referentes aos números 2, 6, 7, 9 e 10 mudam, conforme está exposto na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Novos solventes com os seus valores dos HSP, nº de CAS, massa volúmica e viscosidade.

Nº	Solventes	HSP / MPa ^{1/2}			CAS	ρ_s / g·cm ⁻³	η / cP
		δ_D	δ_P	δ_H			
2	Isobutanol	15,1	5,7	15,9	78-83-1	0,80	4 @ 20 °C
6	Butildiglicol	16	7	10,6	112-34-5	0,95	0,065 @ 20 °C
7	Etoxidiglicol	16,1	9,2	12,2	111-90-0	0,99	3,85
9	Etanol	15,8	8,8	19,4	64-17-5	0,79	1,07
10	Álcool benzílico	18,4	6,3	13,7	100-51-6	1,05	4,47

É de notar que devido à natureza e a disponibilidade dos solventes, certas regiões do espaço tridimensional de Hansen não foram exploradas. Estas foram: $\delta_D < 15$; $\delta_D > 18,5$; $\delta_P > 10,5$; $\delta_H > 19,5$.

A segunda parte desta dissertação consistiu na preparação de novas misturas com o novo conjunto de solventes, deixando-se assim de usar o acetato de butilo, xileno, nafta, butanona (MEK) e acetona, que têm todos um δ_H demasiado pequeno, como se pode observar na Figura 3.3, afastando-os assim da vizinhança da esfera de Hansen.

Nesta parte, calcularam-se os HSP dos pigmentos a partir de misturas agora feitas em tubos de ensaio, usaram-se para estas 16 mL de solvente e 2,5 g de pigmento anticorrosivo. A avaliação foi feita com 1 quando o pigmento não deposita em 30 minutos de repouso e 0 quando se nota deposição nos 30 minutos de repouso. Nesta etapa foi feito registo videográfico.

Parte Experimental III

A terceira e mais importante parte do trabalho experimental dividiu-se em duas etapas. Uma primeira etapa das curvas de sedimentação, de modo a contabilizar e comparar a sedimentação de cada pigmento nos respetivos solventes para que os solventes pudessem ser classificados a partir de uma análise quantitativa das velocidades/altura de sedimentação. Também para analisar a influência da viscosidade e das diferenças das massas volúmicas das partículas e dos solventes. Nesta etapa, as misturas foram feitas com 6 mL de solvente e 0,90-0,94 g de pigmento anticorrosivo, tendo sido deixadas em repouso após a sua agitação magnética. Ao longo de 6 dias foram feitos vários registos fotográficos.

Na segunda etapa introduziu-se o uso da centrífuga, esta parte foi inspirada no trabalho de Süß *et al.* [20], no qual os autores usaram uma centrífuga analítica com um sistema ótico integrado para medir a transmitância das misturas. Não havendo o equipamento específico, adaptou-se o método experimental para uma centrífuga normal que pode ser programada das 100 RPM às 4500 RPM. Após a preparação das misturas (6 mL de solvente e 0,90-0,94 g de PA; 6 mL de solvente e 0,23 g de PA), cada mistura foi inserida na centrífuga e sujeita a várias velocidades de centrifugação de forma progressiva. Registou-se fotograficamente as misturas antes de centrifugar. Depois as mesmas misturas foram centrifugadas durante 1 min a 500 RPM, depois mais 1 minuto a 1000 RPM, a 2000 RPM, a 3000 RPM e a 4000 RPM, sequencialmente. No final de cada centrifugação de 1 minuto, as misturas eram retiradas do equipamento para se fazer o registo fotográfico.

Com o decorrer do estágio, surgiu a possibilidade de usar uma placa de agitação magnética. Esta foi usada na terceira parte em substituição da agitação manual, tornando então a agitação constante ao longo das preparações das misturas.

Na Tabela 3.5 encontram-se organizados os diferentes parâmetros arbitrados para a obtenção dos HSP dos pigmentos anticorrosivos nas três partes experimentais realizadas ao longo desta dissertação.

Tabela 3.5. Variáveis experimentais usadas nas três partes do trabalho experimental para a obtenção dos HSP.

	Parte I	Parte II	Parte III	
Recipiente	Frascos de vidro de 250 mL	Tubos de ensaio (vidro)	Tubos de <i>falcon</i> de 10 mL	
Quantidade de pigmento anticorrosivo	5 g	2,5 g	0,90-0,94 g	0,23 g de
Quantidade de solvente	Aproximadamente 130 mL	16 mL	6 mL	
Concentração / g·mL⁻¹	Aproximadamente 0,038	0,156	0,150 a 0,157	0,038
Agitação	Manual durante 30 segundos	Manual durante 30 segundos	Magnética durante 1 minuto	

Utilização do espectrofotômetro UV-Vis

Com base novamente no trabalho de Süß *et al.* [20] e de forma a quantificar a sedimentação das misturas, recorreu-se ao uso de UV-3600 UV-VIS-NIR Spectrophotometer, da marca Shimadzu, um espectrofotômetro de duplo feixe.

Os espectrofotômetros são equipamentos usados para medir a transmissão/absorção ou a refletância de uma dada amostra numa gama de comprimento de onda. Todos os espectrofotômetros são constituídos por uma fonte de radiação, normalmente lâmpadas de tungstênio ou deutério; um sistema ótico ou monocromador que permite selecionar mecanicamente uma parte estreita de comprimentos de onda de toda a gama de comprimento de onda disponibilizados pela fonte; uma amostra; um detetor e o respetivo equipamento auxiliar. Num espectrofotômetro de duplo feixe, o feixe luminoso é dividido, possibilitando a leitura simultânea da amostra e da referência, que teriam de ser monitorizadas separadamente, se fosse usado um espectrofotômetro de feixe simples [33, 34].

Nos ensaios realizados neste trabalho, cada mistura foi preparada com 10 mL de solvente e 2 g de pigmento anticorrosivo. Após a agitação magnética da mistura, esta foi centrifugada durante 1 minuto a 1000 RPM. O sobrenadante de cada mistura centrifugada foi transferido para uma célula de quartzo e analisou-se a transmitância deste.

4 Resultados e Discussão

4.1 Cálculo dos HSP dos pigmentos anticorrosivos

Ao longo deste trabalho, calcularam-se os HSP a partir de três métodos experimentais diferentes. Com base na dissertação anterior de Marta Pereira [30], e por questões de comparação, o PA-0 vai ser tratado como pigmento padrão principal e usado como referência para PA-1, PA-3 e PA-4. Estes são os pigmentos em comum entre a presente dissertação e a anteriormente referida. PA-0 é o pigmento original na formulação do primário epóxi anticorrosivo e pretendia-se encontrar uma alternativa a este.

A reprodução das formulações alternativas (PA-1, PA-3 e PA-4) e a formulação original foram realizadas durante o desenvolvimento da dissertação/estágio do ano passado, por Margarida Silva [35], durante o seu estágio na CIN. As avaliações feitas a estes vão ser usadas na presente dissertação para avaliar, tanto os métodos experimentais usados, como o cálculo e aplicação dos HSP para otimizar o processo de substituição de matérias-primas. Outras avaliações feitas a produtos que incorporavam pigmentos anticorrosivos, cujos HSP foram calculados na presente dissertação, na sua composição, por Margarida Silva, também vão ser usadas para a discussão dos resultados.

4.1.1 Parte Experimental I

O trabalho experimental da presente dissertação teve como ponto de partida (parte experimental I) a repetição de algum do trabalho realizado por Marta Pereira na dissertação anterior [30], usando exatamente os mesmos solventes, alguns dos pigmentos anticorrosivos (PA-0, PA-1, PA-3 e PA-4¹) e o mesmo procedimento experimental. Procurou-se deste modo avaliar a reprodutibilidade de resultados quando o trabalho é realizado por diferentes investigadores.

Foram feitos alguns testes para substituir a agitação manual, que é passível de introduzir um certo erro, pois não há consistência na velocidade nem nas direções com que se agitam os frascos. Inicialmente, apenas havia disponível um agitador do tipo *overhead stirrer* e fizeram-se vários testes variando tempo de agitação e velocidade. Verificava-se sempre que ficava um depósito do pigmento no fundo do frasco. Rejeitou-se então a possibilidade deste modo de agitação. Usando agitação manual inferiu-se que bastava uma agitação de curta duração para se obter uma mistura inicial satisfatória. Estabeleceu-se, então, que 30 segundos de agitação manual eram suficientes.

¹ O pigmento codificado e tratado como PA-4 nesta dissertação corresponde ao pigmento codificado com PA-5 na dissertação de Marta Pereira [30].

Para a avaliação da afinidade pigmento-solvente, nomeadamente da maior ou menor sedimentação do pigmento e da opacidade da mistura, recorreu-se ao registo fotográfico imediatamente após a agitação manual de 30 segundos e depois de 30 minutos de repouso. Este tempo de repouso foi já estipulado na dissertação de mestrado precedente com a mesma temática (HSP), para uma avaliação credível das dispersões/misturas [30]. No presente estudo também se observaram as misturas após 60 minutos e não se considerou que houvesse alteração visual relevante entre os 30 e os 60 minutos de repouso. Para sua fácil identificação, os solventes foram numerados de 1 a 10, como está descrito na Tabela 3.3.

Na Tabela A.1 do Apêndice A estão exemplificados o aspeto das misturas para as diferentes *scores* de 1 a 6. À esquerda está o registo fotográfico do frasco logo após os 30 segundos de agitação e à direita o registo fotográfico do mesmo frasco após o repouso de 30 minutos. Enquanto as classificações 1 e 6 são bem definidas, pois não se observa diferença no aspeto ao longo do tempo (classificação 1), ou ocorre deposição imediata (classificação 6), todas as classificações intermédias (2 a 5) apresentam uma distinção bastante subjetiva, que pode variar de experimentalista para experimentalista.

Os registos fotográficos das misturas de cada pigmento anticorrosivo (PA-0 a PA-5) com 10 solventes diferentes (numerados de 1 a 10 nos próprios frascos), perfazendo um total de 60 sistemas (6 pigmentos x 10 solventes), apresentam-se para PA-0 na Tabela 4.1 e para os restantes pigmentos apresentam-se no Apêndice A (Tabela A.1 a A.6). Para cada sistema é apresentado o registo fotográfico imediatamente após os 30 segundos de agitação manual e após os 30 minutos de repouso.

Decidiu-se considerar todas as misturas com classificação de 1 a 3 como satisfatórias, ou seja, observando-as, não se verificou sedimentação ou esta não foi muito significativa. Através do *software* HSPiP, calcularam-se os parâmetros de solubilidade de Hansen, tendo-se obtido os valores dos raios de cada esfera de solubilidade para cada pigmento anticorrosivo utilizado e o *RED* em relação ao pigmento anticorrosivo tratado como padrão, PA-0. Todos os valores determinados estão apresentados na Tabela 4.2.

Calculados os HSP de todos os PA, é possível fazer a sua comparação, usando o *software*, através do *RED*, o rácio da distância entre os materiais e o raio da esfera de Hansen. Neste caso, o PA em estudo e o pigmento padrão (PA-0) e o raio da esfera solubilidade de Hansen do material em estudo. Os pigmentos com menor valor de *RED* são os que têm HSP mais próximos do padrão. Isso pode-se verificar representando-os tridimensionalmente, como se pode ver na Figura 4.1.

Tabela 4.1. Registo fotográfico logo após agitação e após 30 minutos de repouso e correspondente classificação/score das misturas de PA-0 com cada solvente.

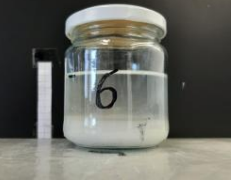
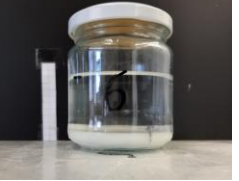
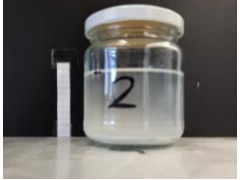
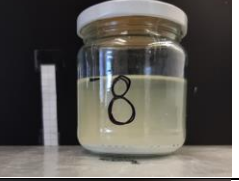
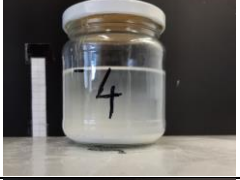
Após agitação	Após 30 minutos de repouso		Após agitação	Após 30 minutos de repouso	
		1			6
		5			6
		2			4
		5			5
		4			6

Tabela 4.2. Valores dos HSP, raio da esfera de Hansen e RED (relativo ao PA-0) para os pigmentos PA-0 a PA-5, obtidos na parte experimental I incluindo na esfera solventes classificados com 1,2 e 3.

Pigmento	δ_D / MPa ^{1/2}	δ_P / MPa ^{1/2}	δ_H / MPa ^{1/2}	Raio da esfera de Hansen	RED (relativo ao PA-0)
PA-0	15,96	5,37	14,06	1,8	0,00
PA-1	15,80	5,91	13,69	2,2	0,40
PA-2	16,73	7,87	13,63	3,4	1,59
PA-3	15,80	6,68	13,11	2,9	0,92
PA-4	16,80	7,90	13,63	3,5	1,70
PA-5	15,76	6,73	13,24	2,9	0,91

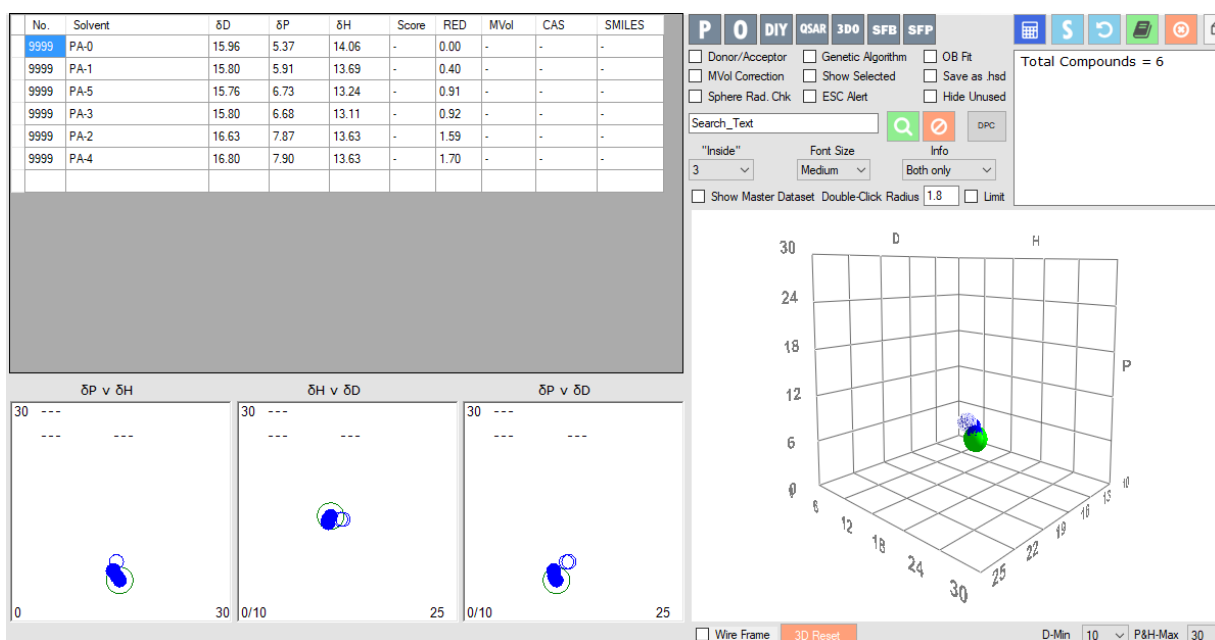


Figura 4.1 Software HSPiP com a comparação dos pigmentos em relação ao pigmento PA-0.

Na tabela do *software* os pigmentos estão ordenados do menor valor de *RED* ao maior. Pelos valores obtidos pelo *software*, podemos verificar que PA-1 é o pigmento que se apresenta mais próximo do pigmento anticorrosivo usado como padrão, PA-0. PA-3 e PA-5 apresentam-se mais afastados do centro, mas dentro da esfera. PA-2 e PA-4 são os pigmentos que se apresentam fora da esfera de solubilidade de Hansen, ou seja, são os pigmentos que mais diferem do padrão.

O cálculo dos HSP de PA-0 foi também realizado no estágio anterior a este [30]. Neste caso consideraram-se misturas com classificações iguais ou menores que 2, para construir a esfera de Hansen. Segue-se a comparação dos valores obtidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Valores dos HSP e raios da esfera para P-0 obtidos na primeira parte do presente estudo e obtidos no estágio anterior [30].

Pigmento	$\delta_D / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_P / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_H / \text{MPa}^{1/2}$	Raio da esfera de Hansen
PA-0 atual (score 3)	15,96	5,37	14,06	1,8
PA-0 anterior (score 2)	16,73	7,92	13,73	3,1

Pela Tabela 4.3 verificam-se diferenças mais acentuadas no parâmetro relativo à polaridade e ao raio da esfera de Hansen, as quais se justificam facilmente pela diferente classificação dada ao solvente 8, diacetona álcool, nos dois ensaios. Enquanto neste ensaio se observou uma sedimentação considerável e, portanto, foi classificado como um “mau solvente”, no ensaio do estágio anterior isso não aconteceu e este foi classificado como “bom solvente”. Isto levanta a questão da reprodutibilidade dos resultados consoante o experimentador, visto que a

classificação é muito subjetiva. É de notar que este solvente também apresentava uma cor amarelada, o que ainda dificultava mais a análise da sua opacidade/sedimentação.

Para além da subjetividade, existe um erro associado aos HSP, o “core” já apresentado na Figura 3.1. Ou seja, os HSP deste estudo podem ser $\pm [0,30; 0,75; 0,30]$ para os parâmetros δ_D , δ_P e δ_H , respetivamente. No *ebook* [31], é considerado um bom ajuste, quando os valores para o “core” estão compreendidos entre 0,25 e 0,5. Tal não acontece para o parâmetro da polaridade, o que quer dizer que os solventes de teste não apresentam grande variedade nessa dimensão.

Uma variável importante para obter as esferas de solubilidade de Hansen são as *scores* dos solventes que se consideram “bons” e por isso constituem a esfera. Neste estudo, essa mudança faz uma grande diferença no resultado obtido.

Na Tabela 4.4 estão apresentados os valores de HSP para todos os pigmentos anticorrosivos, restringindo o requisito do que é considerado um solvente “bom”. Passa-se então a ter só solventes com *score* de 1 e 2 na esfera, ou seja, a opacidade da mistura líquida não se alterou a olho nu (*score* 1) ou alterou-se um pouco (*score* 2).

Tabela 4.4. Valores dos HSP, raio da esfera de Hansen e *RED* (relativo ao PA-0) para os pigmentos PA-0 a PA-5, obtidos na parte experimental I, incluindo na esfera solventes classificados com 1 e 2.

Pigmento	δ_D / MPa ^{1/2}	δ_P / MPa ^{1/2}	δ_H / MPa ^{1/2}	Raio da esfera de Hansen	<i>RED</i> (relativo ao PA-0)
PA-0	15,99	5,43	14,03	1,8	0,00
PA-1	15,95	5,58	14,01	1,8	0,10
PA-2	16,70	7,88	13,66	3,4	1,59
PA-3	15,81	6,70	11,65	1,8	1,51
PA-4	16,06	5,46	14,02	1,8	0,08
PA-5	15,94	7,16	13,42	2,9	1,02

Pelos novos valores de *RED* calculados pelo *software*, constata-se agora que os pigmentos mais semelhantes ao pigmento padrão (PA-0) são o PA-1 e o PA-4. No estudo feito anteriormente [30], os pigmentos mais compatíveis também eram estes mas, apesar disso, o PA-1 não tinha tanta proximidade ao PA-4 e PA-0.

Esta discrepância indesejada pode existir por causa da metodologia ser ainda demasiado subjetiva, mas também, como já se exemplificou, por haver um mau ajuste das várias esferas calculadas. Existem erros demasiado grandes no parâmetro da polaridade (o valor do *core*) e às vezes, ao calcular no programa HSPiP, também aparece a mensagem de “Possible δ_D bad fit” (possível mau ajuste para o parâmetro da dispersão).

4.1.2 Parte Experimental II

Pelos motivos atrás mencionados, decidiu-se então substituir alguns dos solventes que não tinham influência no cálculo dos parâmetros por outros que estivessem mais perto da esfera dos vários pigmentos anticorrosivos, com capacidades então de dar informações e ajudar no ajuste dos HSP (Tabela 3.4). O *software* tem a funcionalidade “Sphere Range Check”, que indica solventes que melhor se adequaram para a esfera em questão, mas, de acordo com os solventes disponibilizados, não foi possível integrar nenhuma dessas sugestões nesta dissertação.

Para além da mudança dos solventes, optou-se também por usar recipientes com um raio mais pequeno, com o objetivo de facilitar a observação da sedimentação, portanto, passaram-se a usar tubos de ensaio. Mais um pigmento anticorrosivo (PA-6) foi adicionado para análise, para depois se usar na comparação dos valores de HSP e validade do método. Em vez de se fazerem registos fotográficos, recorreu-se ao registo videográfico dos primeiros 40 minutos. Com a análise dos vídeos, atribuiu-se a classificação 1 para as misturas em que não se notou nenhuma deposição nem alteração de opacidade considerável e 0 para as misturas em que se observou deposição e/ou alteração considerável de opacidade. As classificações para as misturas de 16 mL de solvente com 2,5 g de pigmento anticorrosivo apresentam-se na Tabela B.1. Na Figura 4.2 estão representadas 4 imagens retiradas do vídeo para o PA-0.



Figura 4.2. Capturas do registo videográfico realizadas na parte experimental II para as misturas dos solventes de 1 a 6 e o mesmo pigmento anticorrosivo (PA-0).

Analisando a figura anterior pode-se verificar que a suspensão para o solvente 1 a 4 se mantém constante, não há qualquer sedimentação notória nem se nota qualquer perda na opacidade. O solvente 5 tem uma rápida sedimentação, este foi colocado quando o cronómetro estava nos 12:44 e notou-se logo sedimentação. O solvente 6 também sedimentou, mas de forma mais

baça como se pode verificar, este considerou-se um “mau solvente” juntamente com o 5. Esta análise foi feita para todos os 10 solventes e os 7 pigmentos, os parâmetros de solubilidade de Hansen e o raio das esferas dos vários pigmentos foram calculados e, posteriormente, fez-se a comparação dos pigmentos em relação ao pigmento padrão, PA-0. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Valores de HSP e raio da esfera para todos os pigmentos em estudo e os valores de RED em relação ao pigmento anticorrosivo PA-0, obtidos na parte experimental I.

Pigmento	$\delta_D / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_P / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_H / \text{MPa}^{1/2}$	Raio da esfera de Hansen	RED (relativo ao PA-0)
PA-0	15,61	7,16	13,83	2,8	0,00
PA-1	15,60	6,73	13,32	4,7	0,24
PA-2	15,50	6,57	13,16	4,7	0,33
PA-3	15,88	6,73	13,26	3,0	0,26
PA-4	15,63	6,90	13,48	3,0	0,16
PA-5	15,88	7,88	15,00	4,5	0,53
PA-6	15,88	7,90	15,00	4,7	0,53

Pela análise dos resultados disponibilizados pelo *software*, podemos concluir que PA-4 é o pigmento que se apresenta mais próximo do pigmento anticorrosivo usado como padrão, PA-0, isto é coerente com o resultado da dissertação anterior [28]. Os restantes pigmentos apresentam-se todos dentro da esfera de solubilidade de Hansen, o que informa que estes também serão muito semelhantes ao pigmento padrão.

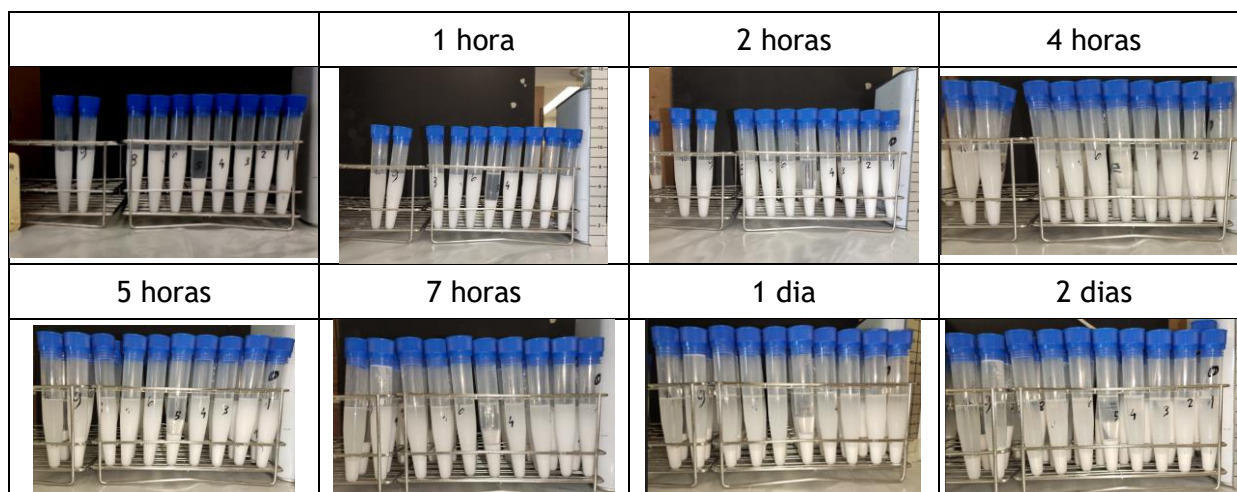
4.1.3 Parte Experimental III

Curvas de Sedimentação

No decorrer da dissertação, foram também utilizados tubos de *falcon*, o que permitiu fazer um estudo com a finalidade de se construir as curvas de sedimentação dos vários solventes em relação a cada pigmento, de forma a apresentar graficamente a sedimentação e classificar a afinidade dos solventes conforme as curvas obtidas.

Na Tabela 4.6 estão organizadas as várias fotografias tiradas ao longo do tempo para o pigmento padrão e todos os solventes do 1 ao 10, da direita para a esquerda.

Pela observação do tubo de *falcon* 5, pode-se distinguir facilmente a altura de sedimentação; porém, o mesmo não acontece com os outros solventes nos quais as partículas vão subtilmente sedimentando sem ter uma interface que seja possível medir. A altura da matéria-prima no fundo do tubo também não se consegue distinguir até às últimas imagens. O que se observa acontece para todos os pigmentos, por isso, esta tentativa de análise e classificação para este tipo de sistemas não é possível.

Tabela 4.6 Registos fotográficos da evolução das misturas em repouso ao longo do tempo.

Centrifugação + Espectrofotómetro

O estudo das misturas com a centrífugadora começou a ser feito com o intuito de se usar o espectrofotómetro de duplo feixe para análise da transmitância do sobrenadante, após a mistura ser centrifugada a 1000 RPM.

O espectrofotómetro mede a transmitância da referência, o solvente puro, e do sobrenadante da mistura preparada num intervalo de comprimentos de onda dos 350 nm aos 850 nm.

É de notar que a integração do espectrofotómetro na análise das misturas foi uma tentativa de adaptação da técnica de Süß *et al.* [20], na qual se recorreu a uma centrífugadora analítica que media a transmitância à medida que a centrifugação ocorre. Os equipamentos disponíveis e necessários para o presente estudo, a placa de agitação magnética, a centrífugadora e o espectrofotómetro de duplo feixe não estavam organizados de forma a que a sua utilização fosse prática e rápida. Devido às limitações temporais da dissertação, concluiu-se que este processo não era vantajoso de se prosseguir. Também os pigmentos que se usaram mancharam a célula de quartzo que se estava a usar, o que poderia levar a medições erradas. Células de plástico foram usadas em substituição e verificou-se uma certa diferença no valor de transmitância. Os resultados da transmitância para o solvente 1, butanol, e os pigmentos anticorrosivos PA-0 e PA-3 estão apresentados, Figura 4.3.

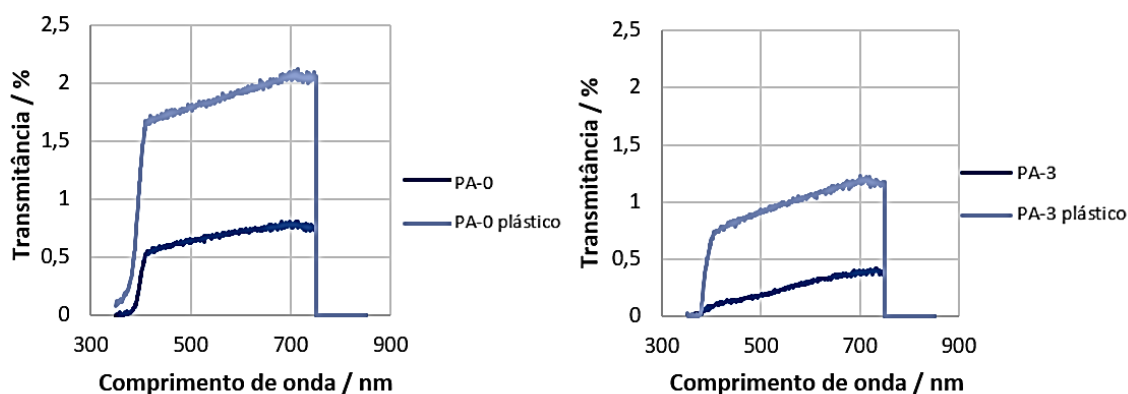


Figura 4.3. Representação da transmitância em função do comprimento de onda medida em células de quartzo e células de plástico, para o PA-0 e PA-3.

Constatou-se também que, ao fazer a análise da transmitância apenas uma vez após as 1000 RPM, como se tinha estabelecido, levaria a uma grande perda de informação da evolução da mistura do solvente e o respetivo pigmento. Em virtude do uso do espectrofotômetro se ter revelado pouco prático e muito dispendioso a nível de tempo, decidiu-se pelo abandono desta estratégia de medição.

Centrifugação a velocidades progressivamente maiores

A última melhoria do método para cálculo dos valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen nesta dissertação foi o uso da centrífuga a diferentes velocidades. Com base na gama de velocidades disponíveis no equipamento, entre 200 RPM e 4500 RPM, decidiu-se usar cinco diferentes: 500 RPM, 1000 RPM, 2000 RPM, 3000 RPM e 4000 RPM. A mesma mistura centrifugou 1 minuto a cada uma destas velocidades, começando na menor até à maior.

Sendo a classificação dos solventes de 1 a 6, em que 1 significa que este tem grande afinidade com o pigmento e 6 significa que tem pouca afinidade, estipulou-se atribuir 6 se o pigmento comesse a depositar antes da mistura centrifugar; 5 se tivesse depositado ou se se notasse a diminuição significativa da opacidade após a mistura centrifugar 1 minuto a 500 RPM; 4 se tivesse depositado após ter centrifugado mais 1 minuto a 1000 RPM; 3 e 2 se depositasse após centrifugar mais 1 minuto a 2000 RPM e mais 1 minuto a 3000 RPM, respetivamente. A classificação de 1 é atribuída ao solvente se o pigmento apenas depositou após a centrifugação a 4000 RPM, ou se o pigmento, após todas estas centrifugações seguidas, não tiver depositado. As condições para a sua atribuição encontram-se organizadas na Tabela 4.7. Realça-se que a menção à afinidade é referente à afinidade relativa.

Com a introdução da centrífuga, consegue-se definir mais exatamente quando uma classificação é dada. Isso não se verificava nas partes experimentais anteriores, que estavam muito dependentes da escala visual do experimentalista/observador.

Tabela 4.7. Classificação (*score*) e o critério para esta ser atribuída ao solvente.

Score	Critério para a atribuição da <i>score</i>
6	Verifica-se sedimentação antes de centrifugar
5	Verifica-se sedimentação após centrifugar 1 min a 500 RPM
4	Verifica-se sedimentação após centrifugar mais um 1 min a 1000 RPM
3	Verifica-se sedimentação após centrifugar mais um 1 min a 2000 RPM
2	Verifica-se sedimentação após centrifugar mais um 1 min a 3000 RPM
1	Verifica-se sedimentação após centrifugar mais um 1 min a 4000 RPM ou não se verifica sedimentação.

As misturas de 6 mL de solvente e em média 0,92 g de pigmento anticorrosivo foram preparadas em frascos de vidro que foram agitados magneticamente durante 1 min. Posteriormente, o conteúdo agitado foi transferido para os tubos de *falcon*, que foram centrifugados.

Para demonstrar a classificação dos diferentes solventes, seguem-se os registos fotográficos dos tubos de *falcon* centrifugados dos solventes com comportamentos mais diferenciados para com os pigmentos, solventes de 6 a 10, na Tabela 4.8. Os restantes, solventes de 1 ao 5, estão apresentados na Tabela D.1 do Apêndice C. Por questões de maior facilidade de implementação ao nível experimental, em cada conjunto de tubos de *falcon* está a ser testado o mesmo solvente em diferentes pigmentos anticorrosivos. Estes estão ordenados do PA-0 a PA-6, da esquerda para a direita.

Por observação da Tabela 4.8 e conforme os requisitos previamente definidos, consegue-se rapidamente e de maneira mais imparcial classificar os vários solventes conforme a sua afinidade. As classificações correspondentes aos solventes da Tabela 4.8 encontram-se na Tabela 4.9. O conjunto de todas as classificações dos solventes encontra-se no Apêndice D na Tabela D.2., com esquema de cores para fácil leitura. Os tons vermelhos indicam os “maus solventes” e os tons azuis os restantes. Quanto mais escuro o azul, mais afinidade relativa demonstra o solvente, para com o pigmento anticorrosivo.

A classificação é feita do 6 para o 1, ou seja, analisando as várias linhas da Tabela 4.8, da esquerda para a direita, verifica-se na segunda coluna, “Antes de Centrifugar”, que o pigmento depositou. Atribui-se ao solvente um 6 relativamente a esse pigmento. Caso isso não aconteça, passa-se para a coluna à direita e faz-se a mesma observação e isto vai acontecendo até se chegar à última coluna. Exemplificando com a linha correspondente ao solvente 10, o álcool etílico, verifica-se então, pela primeira imagem da linha, que o PA-1 sedimenta. Portanto, para o PA-1 o solvente 10 demonstra fraca afinidade e é classificado com 6. Passando para a imagem à direita, afere-se facilmente que PA-3, PA-5 e PA-6 sedimentaram após 1 minuto de centrifugação a 500 RPM, tendo estes sido classificados com 5.

Tabela 4.8. Registo fotográfico da evolução do aspeto das misturas de maior concentração dos solventes (6 ao 10) com os vários pigmentos (PA-0 a PA-6 da esquerda para a direita) com o uso da centrífugadora.

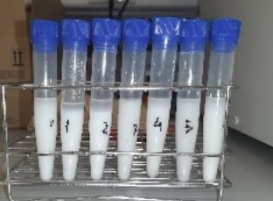
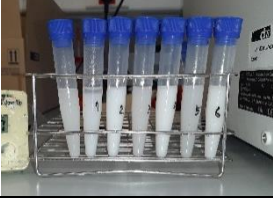
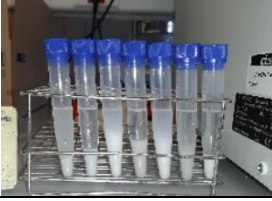
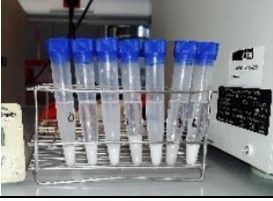
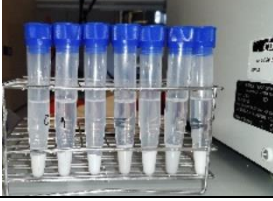
Nº	Antes de centrifugar	Após 1 min a 500 RPM	Mais 1 min a 1000 RPM	Mais 1 min a 2000 RPM	Mais 1 min a 3000 RPM	Mais 1 min a 4000 RPM
6						
7						
8						
9						
10						

Tabela 4.9. Classificações dadas aos diferentes solventes relativamente a cada PA (escala de afinidade relativa: 1 - alta afinidade 6 - baixa afinidade), para as misturas de maior concentração.

Nº	Solventes	PA-0	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6
6	Butildiglicol	3	3	3	3	1	4	4
7	Etoxidiglicol	3	4	4	1	4	4	4
8	Diacetona álcool	5	6	6	2	5	4	4
9	Etanol	3	3	3	6	3	3	5
10	Álcool benzílico	5	6	4	5	4	5	5

Atentando às misturas do pigmento anticorrosivo 3 na Tabela 4.8 (o quarto a contar da esquerda) para o solvente 7 e 8, verifica-se constante opacidade até estes serem centrifugados até às 2000 RPM (quarta imagem da linha); para o conjunto PA-3 + solvente 8, pode-se verificar a interface de sedimentação após este centrifugar mais um minuto a 3000 RPM. O solvente 8 para este pigmento foi então classificado com 2. No caso do conjunto PA-3 + solvente 7, não se observa sedimentação mesmo após a última centrifugação, classificando-se o solvente 7 em relação ao PA-3 com 1.

O *software* não valoriza as diferentes classificações dadas aos solventes bons ou solventes maus, por isso, não é preciso muito rigor em saber se sedimenta às 3000 RPM ou só às 4000 RPM. De qualquer modo, esta informação adicional pode ser usada pelo experimentalista.

As interfaces serem distinguíveis não acontece sempre, naturalmente, o que faz com que mesmo este método ainda acarrete alguma subjetividade. Olhando para o tubo de *falcon* do solvente 10 com o pigmento anticorrosivo 0, verifica-se que a cor não é comparável à cor da mistura com o PA-2 ou PA-4. Para além disso, a mistura (PA-0 + solvente 10) vai se tornando mais clara, o que indica a sedimentação do pigmento. Embora esta aconteça de forma subtil, decidiu-se classificar este com 5.

Para o cálculo dos HSP e das esferas de solubilidade de Hansen dos pigmentos anticorrosivos fez-se uma comparação com os dados para as curvas de sedimentação e é possível conferir que, após centrifugação durante um minuto a 500 RPM, as misturas tinham aspeto semelhante às misturas que se deixaram repousar por 1 hora, e o aspeto das misturas, após serem centrifugadas durante mais 1 minuto a 1000 RPM, era semelhante, visualmente, às misturas que repousaram durante 1 dia. As velocidades de rotação mais elevadas corresponderiam a 2 ou mais dias. Existe, por isso, uma relação óbvia entre o tempo que um pigmento demora a sedimentar de forma natural (em repouso) e a velocidade de centrifugação necessária para provocar a sedimentação desse pigmento em ensaios de poucos minutos. Um pigmento que em repouso sedimenta mais lentamente, num ensaio de centrifugação, exige uma maior velocidade

de centrifugação para depositar. A centrifugação, além de acelerar muito o processo de classificação da sedimentação, retira-lhe bastante subjetividade.

Com base nesta análise e no seguimento do que já tem vindo a ser feito, que consiste em classificar os solventes depois das misturas repousarem 30 minutos, decidiu-se que o mais correto seria rejeitar das esferas de solubilidade os solventes das misturas com pigmentos que depositavam imediatamente ou após um minuto a 500 RPM, ou seja, os solventes com scores de 6 e 5. Isto posto, os solventes com as outras classificações (1,2,3 e 4) foram os incluídos na esfera de Hansen. Os HSP, o raio da esfera e o valor de RED de cada pigmento estão dispostos na Tabela 4.10 - os valores estão ordenados pelo valor de RED.

Tabela 4.10. Valores dos HSP, raio da esfera de Hansen e RED (relativo ao PA-0) para os pigmentos PA-0 a PA-6, obtidos na parte experimental III, incluindo na esfera solventes classificados com 1 a 4.

Pigmento	δ_D / MPa ^{1/2}	δ_P / MPa ^{1/2}	δ_H / MPa ^{1/2}	Raio da esfera de Hansen	RED (relativo ao PA-0)
PA-0	16,36	7,74	15,08	4,6	0,00
PA-4	16,41	7,18	15,22	4,7	0,13
PA-2	16,24	6,84	15,24	4,7	0,21
PA-6	16,57	8,60	15,07	4,6	0,21
PA-1	16,16	6,89	15,27	4,6	0,21
PA-5	15,82	8,24	15,16	4,4	0,26
PA-3	15,58	6,83	13,34	3,0	0,55

Verifica-se que o PA-4 tem os valores dos HSP mais próximos do padrão, enquanto o PA-3 é o mais afastado. Todos os outros pigmentos se encontram a uma distância semelhante do pigmento padrão, PA-0.

Considerou-se relevante calcular novamente os valores da esfera de solubilidade de Hansen e dos HSP, restringindo as classificações consideradas para fazerem parte da esfera, ou seja, os solventes com classificação de 4 passam a ser considerados “maus solventes”. Os novos valores estão apresentados na Tabela 4.11, ordenados novamente pelo valor de RED. Neste caso, não foi possível calcular os valores para PA-6, pois nenhum solvente teve a sua afinidade classificada com 3 ou outra melhor classificação. A interface do *software* para estes valores e a sua representação 3D encontra-se na Figura D.1 (Apêndice D).

Neste caso, pode-se ratificar que o PA-4 e PA-5 continuam próximos do centro esfera de solubilidade de PA-0, enquanto os outros se desviaram para perto do raio (Figura D.1). Ou seja, avaliando-os por estes valores, PA-4, PA-2 e PA-3 são consideravelmente menos semelhantes com o pigmento padrão que os outros pigmentos.

Tabela 4.11. Valores dos HSP, raio da esfera de Hansen e *RED* (relativo ao PA-0) para os pigmentos PA-0 a PA-6, obtidos na parte experimental III, incluindo na esfera solventes classificados com 1, 2 e 3.

Pigmento	δ_D / MPa ^{1/2}	δ_P / MPa ^{1/2}	δ_H / MPa ^{1/2}	Raio da esfera de Hansen	<i>RED</i> (relativo ao PA-0)
PA-0	16,96	10,68	14,98	5,4	0,00
PA-5	17,35	9,41	16,04	4,6	0,34
PA-4	16,54	8,40	14,74	4,2	0,45
PA-2	16,47	6,61	15,87	4,5	0,79
PA-1	15,33	7,37	15,76	4,2	0,87
PA-3	15,58	6,78	13,36	3,0	0,93

Para o cálculo dos valores, considerando os solventes com classificações 1,2 e 3 como “solventes bons”, houve erros constantes (Figura 4.4), o que não aconteceu para o cálculo que inclui a classificação 4.

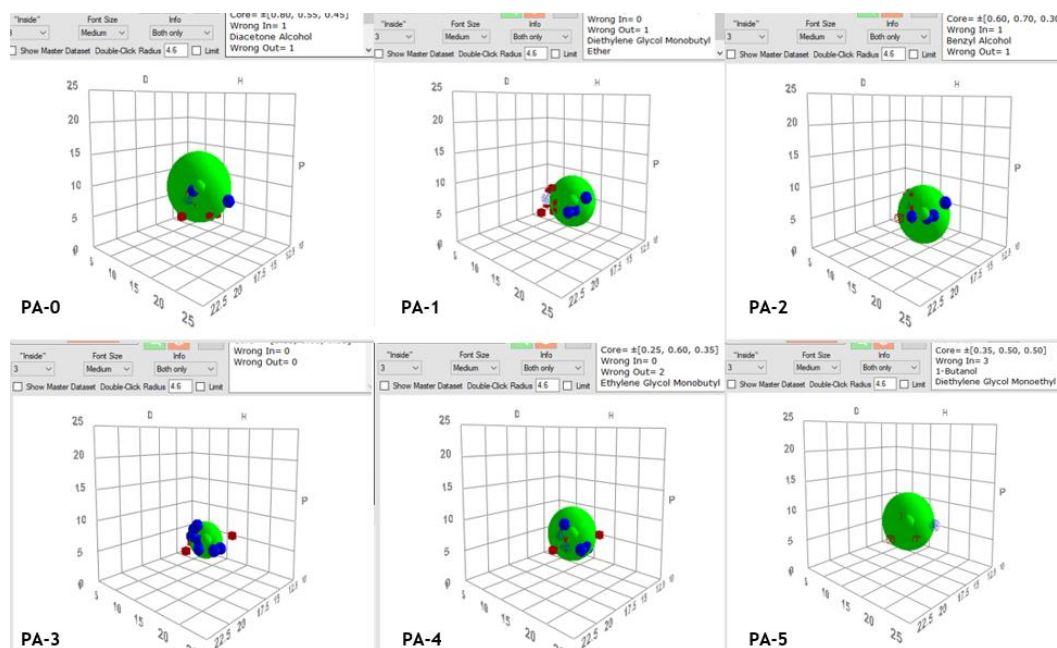


Figura 4.4. Representação tridimensional das esferas (PA-0 ao PA-6) no *software* HSPiP, obtidas na parte experimental III, incluindo solventes classificados com 1, 2 e 3.

Estes valores não são fidedignos para uma análise individual, mas complementam a análise previamente feita. Os HSP calculados foram diferentes para quase todos os pigmentos anticorrosivos e, embora a única solução possível do software faça com que haja solventes erradamente fora e erradamente dentro da esfera de solubilidade, pode-se fazer uma comprovação dos resultados obtidos (Tabela 4.10).

Para PA-5 e PA-4 a proximidade foi comprovada e para os restantes verificou-se um maior afastamento, estando na mesma dentro da esfera de solubilidade de Hansen.

Centrifugação a velocidades progressivamente maiores - menor concentração

Identicamente ao realizado anteriormente, prepararam-se misturas de 6 mL de solvente, mas, desta vez, foi adicionado apenas 0,23 g de pigmento anticorrosivo. Estas foram agitadas magneticamente num frasco de vidro durante 1 min. Depois de agitado, o conjunto foi transferido para os tubos de *falcon* e estes foram centrifugados. Estes foram submetidos à mesma sequência de velocidades de rotação que as misturas com maior concentração e, como as velocidades maiores de 3000 RPM e 4000 RPM são equivalentes a vários dias de repouso e a sedimentação é mais acentuada para as misturas de menor concentração, estas velocidades mais altas não foram consideradas, portanto, os respetivos registos fotográficos foram descartados da análise. Com esta exclusão dos últimos registos fotográficos, fez-se a adaptação da Tabela 4.7 para os novos critérios de atribuição da classificação, que se encontram na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Classificação (*score*) e o critério para esta ser atribuída ao solvente, adaptado a menores concentrações.

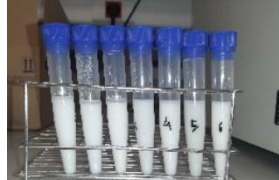
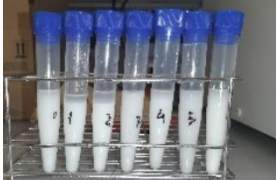
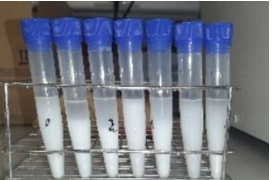
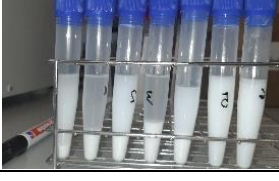
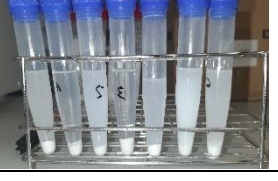
Score	Critério para a atribuição da <i>score</i>
4	Verifica-se sedimentação antes de centrifugar
3	Verifica-se sedimentação ou diminuição significativa da opacidade após centrifugar 1 min a 500 RPM
2	Verifica-se sedimentação ou diminuição significativa da opacidade após centrifugar mais um 1 min a 1000 RPM
1	Verifica-se sedimentação ou diminuição significativa da opacidade após centrifugar mais um 1 min a 2000 RPM

Globalmente, a velocidade de sedimentação dos pigmentos anticorrosivos quando estes se encontram em menor concentração é mais acentuada. Isto é o esperado, pois, quanto mais concentrada a suspensão, mais próxima estão as partículas e menos espaço livre existe entre elas, o que dificulta a sedimentação individual das partículas. Apesar disso, as afinidades relativas das misturas foram, na maioria, coerentes entre as suspensões de maior concentração e menor concentração. Nalguns casos isso não ocorreu, como está exemplificado na Tabela 4.13.

Como se constata pela Tabela 4.13, para o solvente 8 verificamos sedimentação imediata do pigmento anticorrosivo 0, quando este está em menor quantidade, enquanto que, para maiores concentrações, os pigmentos PA-1, PA-2 e PA-4 são os que sedimentam primeiro. Isto não era o esperado. Por outro lado, observando o solvente 9, para maiores concentrações, todos os pigmentos anticorrosivos têm um comportamento semelhante, sendo o PA-3 o único com uma sedimentação contante. O comportamento de PA-3 é semelhante para maiores e menores concentrações, enquanto os outros já se diferenciam entre si, tendo comportamentos bastante

distintos. Isto pode ser uma informação complementar. É esperado que pigmentos semelhantes tenham o mesmo comportamento, afinidade relativa, independentemente da concentração.

Tabela 4.13. Comparação do aspeto das suspensões com concentrações diferentes, os pigmentos estão numerados de PA-0 a PA-6 da esquerda para a direita.

Nº do Solvente	Antes de centrifugar	Após 1 min a 500 RPM	Mais 1 min a 1000 RPM
8 (maior concentração)			
8 (menor concentração)			
9 (maior concentração)			
9 (menor concentração)			

Os valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen e o raio das esferas dos vários pigmentos, bem como o *RED* relativo ao PA-0, foram calculados de acordo com as classificações dadas a estas misturas de menor concentração. Estes estão apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. HSP, raio da esfera de Hansen e *RED* (relativo ao PA-0) para os pigmentos PA-0 a PA-6, obtidos na parte experimental III (suspensões menos concentradas), incluindo na esfera solventes classificados com 1 e 2.

Pigmento	$\delta_D / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_P / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_H / \text{MPa}^{1/2}$	Raio da esfera de Hansen	<i>RED</i> (relativo ao PA-0)
PA-0	16,20	6,86	15,25	4,7	0,00
PA-4	16,32	7,62	15,10	4,6	0,27
PA-5	15,85	7,98	14,98	4,5	0,45
PA-1	15,64	6,86	13,43	3,0	0,71
PA-3	15,52	6,84	13,33	3,0	0,78
PA-6	16,53	9,22	14,81	4,9	0,83
PA-2	17,21	9,12	15,06	5,5	1,01

Como a sedimentação foi mais acentuada para as suspensões menos concentradas, não foi possível recalcular os valores anteriores com uma inclusão mais restrita de solventes para a esfera de solubilidade de Hansen.

4.1.4 Avaliação de formulações com os pigmentos anticorrosivos

Como já foi referido, primários epóxidos de base solvente com PA-0 (padrão) na formulação ou com cada uma das alternativas, PA-1, PA-3 e PA-4, foram produzidos e as suas avaliações foram feitas por Margarida Silva [35]. Um resumo do desempenho destas encontra-se na Tabela 4.15.

Tabela 4.15. Resumo do desempenho dos produtos com PA-0 (padrão), PA-1, PA-3 e PA-4 na formulação.

Pigmentos	PA-0	PA-1	PA-3	PA-4
Desempenho				
Dureza	Padrão	conforme	inferior	conforme
Estabilidade		inferior	conforme	conforme
Câmara de humidade		inferior	inferior	superior
Nevoeiro salino		conforme	inferior	superior

Foi avaliada a dureza das tintas formuladas com os pigmentos anticorrosivos, onde apenas a tinta com PA-3 teve um comportamento inferior ao padrão. A estabilidade destas tintas foi avaliada a partir da evolução da viscosidade ao longo do tempo, comparando a viscosidade inicial e a viscosidade do produto após este permanecer à temperatura ambiente e após permanecer numa estufa a 40 °C durante 1 mês. Neste caso, a tinta formulada com o pigmento anticorrosivo 1 teve um aumento acentuado da viscosidade e, conseqüentemente, esta tem estabilidade inferior, tanto relativamente ao padrão, como às tintas formuladas com os outros pigmentos avaliados.

Sendo os pigmentos em estudo anticorrosivos, é fundamental avaliar as suas propriedades anticorrosivas. Para tal, as formulações reproduzidas foram sujeitas a ensaios de envelhecimento acelerado, que simulam condições ambientais extremas para replicar o envelhecimento natural num curto espaço temporal. Para tal, as amostras foram reproduzidas em duplicado e submetidas ao ensaio de câmara de humidade e de nevoeiro salino neutro. Foram avaliados: o grau de formação de corrosão, o alastramento ou a evolução máxima da corrosão no corte, o grau de empolamento do revestimento em termos de tamanho e quantidade e o tamanho máximo do empolamento adjacente ao corte.

Tanto as formulações em que foi utilizado o PA-1, como as formulações em que foi utilizado o PA-3, tiveram comportamento inferior, quando submetidas ao ensaio de câmara de humidade. Para o pigmento anticorrosivo 3, também se verificou um desempenho inferior na sua avaliação

relativa ao nevoeiro salino. O pigmento PA-4 teve um desempenho conforme ou superior ao desempenho da formulação padrão. Pelas avaliações, podemos conferir que PA-4 será o pigmento mais semelhante, ou seja, terá os HSP mais próximos ao padrão e depois, entre PA-1 ou PA-3. Apesar de não se conseguir aferir uma ordem, sabe-se que ambos estarão mais afastados do padrão comparativamente ao PA-4.

Organizaram-se todos os valores *RED* na Tabela 4.16, que compara de forma direta a proximidade dos pigmentos, ou seja, a semelhança entre estes. A negrito encontram-se os menores valores para cada caso, ou seja, os pigmentos que estão a menor distância do pigmento padrão no espaço de Hansen, que são os pigmentos mais semelhantes ao pigmento padrão, segundo o método experimental de cálculo usado.

Tabela 4.16. Valores de *RED* obtidos para todas as partes experimentais e diferentes margens de inclusão da esfera (*score*) de Hansen, para PA-1, PA-3 e PA-4 em relação ao pigmento padrão.

	<i>RED</i> (relativo ao PA-0)					
	Parte I		Parte II	Parte III		
				Maior concentração		Menor concentração
Margem de inclusão	Score 3	Score 2	Escala binária	Score 4	Score 3	Score 2
PA-0	Padrão					
PA-1	0,40	0,10	0,24	0,21	0,87	0,71
PA-3	0,92	1,51	0,26	0,55	0,93	0,78
PA-4	1,70	0,08	0,16	0,13	0,45	0,27

Analisando os resultados obtidos para a parte experimental I, verifica-se que, incluindo solventes com classificação do 1 ao 3 para calcular a esfera de Hansen, o *software* indica que o pigmento mais semelhante com o padrão é o PA-1 e que PA-3 é mais semelhante ao padrão que PA-4. Sendo-se mais rigoroso e considerando que apenas os solventes com classificação de 1 e 2 constituem a esfera de solubilidade de Hansen, obtêm-se resultados bastante diferentes. A partir destes, PA-1 e PA-4 são considerados os mais semelhantes ao padrão, não tendo grande distinção entre eles. O PA-3 passa a estar fora da esfera, ou seja, não é considerado comparável ao padrão. Não há maneira correta ou incorreta de escolher os solventes a incluir na esfera de solubilidade de Hansen. Cada experimentalista, com base na sua experiência, escolhe o que acha uma suspensão satisfatória, sendo que a margem de inclusão pode variar. É de realçar que, neste caso, variando essa margem de inclusão, faz-se variar as conclusões tiradas e os pigmentos que seriam considerados os melhores substitutos, por isso, conclui-se que este método é inconclusivo, fazendo um paralelo com as avaliações resumidas na Tabela 4.15.

Importa reforçar que a avaliação das suspensões é subjetiva e não dá para ser normalizada de experimentalista para experimentalista, ou seja, solventes que nesta parte experimental foram considerados com *score* de 3, podem ser classificados com 2 por outros experimentalistas. A repetição destes resultados a partir deste método experimental não é certa.

Os resultados da parte experimental II indicam-nos que PA-4 é o mais semelhante, comparando com PA-0, o que vai de acordo com as avaliações anteriormente apresentadas. Apesar deste resultado calculado, pode-se ver pelos valores de *RED* que estes são muito próximos e, portanto, PA-1 e PA-3 poderiam ser possíveis substituições do padrão. As novas formulações com estes não reduziram a performance do produto, o que não se verifica, tendo ambos uma qualidade significativamente menor do que PA-4. Isso não se consegue averiguar a partir dos resultados do *software*, ou seja, os resultados obtidos não são suficientes, apesar de nos constatarem corretamente que PA-4 seria a melhor alternativa.

Atentando aos valores de *RED* da parte III para maior concentração com a margem de inclusão 4 (solventes classificados com 5 e 6 são excluídos da esfera de Hansen), a parte experimental onde a centrífugadora foi introduzida e uma escala de classificação mais objetiva, podemos constatar que PA-4 tem o menor valor de *RED*, seguido de PA-1 e PA-3. Isto vai ao encontro das avaliações previamente apresentadas. Usando este método, a escolha seria a acertada, o que já tinha acontecido noutros métodos, mas, desta forma, já há uma diferenciação entre PA-4 e os outros pigmentos anticorrosivos. Esta distinção é precisa para justificar o porquê de os outros pigmentos não terem comportamentos conforme o padrão. Tendo valores de HSP distanciados dos parâmetros do pigmento padrão, que pode ser rapidamente verificado pelo maior valor de *RED*, conclui-se que estes não se assemelham tanto ao pigmento padrão, portanto, vão ter diferentes comportamentos, quando submetidos às mesmas condições que este, o que se refletirá nas formulações em que estes pigmentos são utilizados.

Ainda na parte III, para as suspensões de maior concentração, neste caso específico, porque os quatro pigmentos (PA-0, PA-1, PA-3, PA-4) tiveram, pelo menos, duas suspensões com os respetivos solventes que foram classificadas com 3, 2 ou 1 (Tabela D.2), foi possível calcular os HSP, fazendo esferas que incluíssem essas classificações. Como já foi apresentado, estas esferas acarretam vários erros, mas, de forma cuidada, podem-se usar os resultados como complemento aos obtidos quando as esferas de solubilidade de Hansen eram calculadas quando a margem de inclusão é quatro. Verificamos então que PA-4 continua a ser o pigmento mais próximo do padrão e que os outros já se distanciam mais. Podemos aferir que PA-1 não é assim tão parecido com o padrão, pois o seu valor de *RED*, que antes era 0,22 e que, analisado individualmente, seria bastante semelhante ao padrão e, por isso, um bom substituto, passa a 0,87, muito próximo do valor limite da esfera de Hansen (*RED* = 1). Deverá ter-se sempre em

conta que, mesmo com a introdução da centrífuga, a subjetividade não foi totalmente removida e, portanto, não há um fundamento certo para que PA-3 seja um bom substituto.

Pela Tabela D.1. ou Tabela D.2, podemos verificar que PA-3 tem uma grande afinidade com os solventes usados no estudo, tendo várias classificações de 1, ou seja, não sedimentou passadas todas as centrifugações ou sedimentou apenas após centrifugar 1 min a 4000 RPM. Esta afinidade que se verificou com o PA-3 não se verificou para PA-0. Assim, pode-se já constatar que estes diferentes comportamentos não estão explícitos no cálculo dos HSP, pois o software não diferencia solventes com diferentes classificações. Estes podem ser classificados com 1, que nos diz que o pigmento e o solvente têm o maior grau de afinidade relativa, ou com 3 ou 4 (dependendo da margem de inclusão), que nos diz que o solvente e o pigmento têm uma boa afinidade, embora os PA sedimentem mais facilmente que os classificados com 1, que terão igual importância no cálculo da esfera de solubilidade de Hansen e dos HSP. Este pormenor é bastante importante e, com os vários registos fotográficos após as centrifugações, estas observações são facilmente feitas, não se perdendo assim informação que o programa HSPiP não tem em conta.

Na parte experimental III, fazendo misturas de menor concentração, obtiveram-se resultados congruentes com os obtidos com maior concentração, sendo PA-4 mais próximo do pigmento padrão e os outros pigmentos mais afastados. Os resultados foram satisfatórios, mas, como a sedimentação que se observou foi demasiado subtil e as dificuldades de classificação para estas suspensões foram semelhantes à dificuldade existente na parte experimental I, precisar-se-ia de realizar mais ensaios com diferentes velocidades de rotação na centrífuga, pois o método usado não está adequado às misturas de menor concentração.

Adicionalmente, Margarida Silva também produziu e avaliou primários epóxidos de base aquosa com o pigmento anticorrosivo PA-1, tratado como o padrão, e os pigmentos alternativos ,PA-5 e PA-6, na sua formulação [35]. Os resumos das avaliações estão organizados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17. Resumo do desempenho dos produtos com PA-1 (padrão), PA-5 e PA-6 na formulação.

Pigmentos	PA-1	PA-5	PA-6
Desempenho			
Dureza	Padrão	conforme	conforme
Estabilidade		inferior	conforme
Câmara de condensação		conforme	conforme
Nevoeiro salino		inferior	ligeiramente inferior

A dureza dos produtos foi semelhante em todos os casos. Para avaliar a estabilidade, foi medida a evolução da viscosidade nas mesmas condições apresentadas para as avaliações anteriores.

Adicionalmente, também se mediu a evolução do grau de moagem para essas condições. O produto com PA-5 teve um aumento acentuado da viscosidade e uma regressão significativa do grau de moagem, quando foi submetido a uma temperatura de 40 °C durante 30 dias, tendo um comportamento inferior ao produto padrão. Estes produtos também foram reproduzidos em simultâneo e submetidos a uma câmara de condensação e uma câmara de nevoeiro salino. Para os resultados do nevoeiro salino, ambos tiveram desempenho inferior ao padrão. Contudo, para PA-6, o grau de empolamento generalizado às 720 h (30 dias) é inferior ao grau de empolamento generalizado do produto com PA-5, passadas apenas 310 h no nevoeiro salino. Portanto, em comparação, PA-6 tem melhor desempenho.

Na Tabela 4.18 estão organizados os valores de *RED* de PA-5 e PA-6 relativos a PA-1, que nestes testes foi usado no produto padrão. A negrito estão realçados os menores valores de *RED*.

Tabela 4.18. Valores de *RED* obtidos para a segunda e terceira parte experimental e diferentes margens de inclusão da esfera (*score*) de Hansen, para PA-5 e PA-6 em relação ao pigmento padrão.

	<i>RED</i> (relativo ao PA-1)			
	Parte II	Parte III		
		Maior concentração		Menor concentração
Margem de inclusão	Escala binária	<i>Score</i> 4	<i>Score</i> 3	<i>Score</i> 2
PA-1	Padrão			
PA-5	0,71	0,93	1,51	0,65
PA-6	0,78	0,45	-	1,08

Podemos verificar que, pelos valores obtidos na parte II, apesar da diferença nas centésimas, esta não tem qualquer relevância na distinção entre PA-5 e PA-6 - estes tiveram as mesmas classificações para cada solvente (Tabela B.1). A diferença deve-se ao valor calculado pelo *software*, por este ser um possível valor. Dando as mesmas classificações aos solventes e calculando várias vezes os parâmetros, o programa devolve valores diferentes, apesar de próximos. Deste modo, PA-5 e PA-6, através deste método, foram avaliados em termos de sedimentação nos vários solventes de igual forma, o que não vai ao encontro das avaliações dos produtos. Estes têm comportamentos distintos, o que se deveria refletir em diferentes parâmetros de Hansen.

Pelo método aplicado na parte III para as misturas mais concentradas, obteve-se um menor valor para PA-6 e maior valor para PA-5. Por este método, PA-6 seria prevista como a melhor alternativa e a sua escolha seria certa, como se comprova pela avaliação.

Neste caso, não foi possível calcular os parâmetros de solubilidade de Hansen nem o *RED* com uma margem de inclusão inferior (calcular a esfera de Hansen com solventes classificados com

1, 2 e 3), pois os solventes relativos a este não foram classificados com score 4. Isto levanta questões, pois, se PA-1 tem afinidade relativa com solventes classificados com 3 e PA-6 não tem, estes não são tão semelhantes assim. Contudo, isso é justificado, pois não há fundamentos para o facto de o score 3 e o score 4 serem significativamente diferentes. É da responsabilidade do experimentalista analisar estes detalhes. Neste trabalho, verificou-se que centrifugar 1 minuto a 1000 RPM era semelhante a ter as misturas em repouso por 1 dia, que pode ser um período demasiado longo e não necessário para uma boa classificação das misturas. Para além disso, o que neste trabalho foi considerado sedimentação ou perda de opacidade pode, por outro experimentalista, não ser considerado assim. A avaliação das misturas continua com um certo grau de subjetividade. Também já foi exposto que calcular os HSP com margem de inclusão 3 faz com que os solventes estejam mal posicionados em relação à esfera (Figura 4.4). Assim, não é recomendado analisar estes valores individualmente. Estes apenas servem de complemento aos resultados obtidos quando a margem de inclusão é 4. A margem de inclusão em ambos os resultados apresentados (Tabela 4.16, Tabela 4.18) foi suficiente para chegar à melhor alternativa, não sendo o complemento estritamente necessário. Contudo, facilmente se altera a margem de inclusão no *software* e se recalculam os parâmetros, o que confere informação adicional, como se verificou para os primeiros pigmentos avaliados.

Pelos valores obtidos na parte III, para menor concentração, verificamos que PA-5 tem menor valor de *RED* relativamente ao padrão. Este método levaria à escolha errada da alternativa. Já era de esperar que, para menores concentrações os HSP, houvesse mais erros, pois a sedimentação é mais acentuada em comparação com os ensaios de maior concentração e a sedimentação foi mais subtil, sendo a subjetividade da classificação nestes ensaios muito idêntica à parte I, pois tinha de se ver se a opacidade diminuía o suficiente ou não para se dar um score diferente. Pode concluir-se que a centrífuga configurada com as velocidades usadas para as maiores concentrações não é aplicável para menores concentrações.

Com estas duas avaliações apresentadas, os cálculos dos HSP e consequente *RED* dos vários pigmentos anticorrosivos, a partir da parte experimental III onde se fizeram misturas de maior concentração e onde a centrífuga foi introduzida, verifica-se que o pigmento alternativo mais semelhante ao padrão, provado pelas análises das avaliações feitas, tinha sempre os menores valores de *RED*, ou seja, os HSP entre estes são os mais próximos comparativamente, o que não acontecia a partir dos outros métodos. Assim, a partir deste método, escolher-se-iam as melhores alternativas corretamente. Este método desenvolvido, que já era uma mais-valia pela diminuição da subjetividade na classificação dos solventes, foi então validado a partir das avaliações disponíveis.

5 Conclusões

Os parâmetros de solubilidade de Hansen desenvolvidos por Charles Hansen, em 1967, são uma ferramenta de análise com carácter científico que é relevante para caracterização de todos os constituintes de um produto de pintura. Esta ferramenta serve para, de uma forma rápida, prática e menos dispendiosa, determinar a afinidade relativa, compatibilidade e similaridade entre os vários componentes, facilitando assim na formulação de revestimentos industriais.

O método tem as suas vantagens, sendo comparado com os testes de tentativa e erro que normalmente se fazem para o desenvolvimento de novos produtos. Contudo, acarreta muita subjetividade e, para se utilizar, requer experiência que se adquire com a prática.

Esta dissertação dividiu-se em três partes experimentais, onde se estudaram e calcularam os parâmetros de um conjunto de pigmentos anticorrosivos (PA-0 a PA-6).

Na parte experimental I, repetiu-se a metodologia já usada numa dissertação anterior, usando quatro pigmentos anticorrosivos, cujas compatibilidades já haviam sido previamente testadas. Os valores calculados foram diferentes dos previamente obtidos, concluindo-se que o método em uso não é bom o suficiente para superar o efeito da subjetividade na classificação. Também se constatou a limitação em termos de solventes. Apesar de estes terem sido ajustados, houve partes das várias dimensões do espaço de Hansen que não foram exploradas.

Na parte experimental II verificou-se que a utilização do mesmo método, mas com recipientes de menor diâmetro, não removeu qualquer subjetividade. A observação da sedimentação mantém-se complexa, algo que também se verificou na tentativa de construir as curvas de sedimentação, pois não havia uma altura definida de deposição ou sedimentação. Verificou-se também que o uso do espectrofotómetro, usado para medir a transmitância do sobrenadante das misturas após estas centrifugarem a 1000 RPM, era pouco prático e muito dispendioso a nível de tempo para se poder desenvolver algo mais fundamentado com o tempo limitado da dissertação. Adicionalmente, para os valores obtidos dos HSP da parte II, verificou-se uma proximidade que não se traduziu nas avaliações dos vários produtos.

Na parte experimental III, com a introdução da centrífugadora, conseguiu-se estabelecer uma escala menos subjetiva para classificar os solventes em relação aos pigmentos anticorrosivos. Começou-se com misturas mais concentradas (0,150 a 0,157 g·mL⁻¹) e depois aplicou-se o método sem qualquer adaptação para misturas menos concentradas (0,038 g·mL⁻¹), o que resultou na dificuldade das classificações, pois a sedimentação era mais rápida e visualmente nota-se, maioritariamente, pela perda da opacidade.

O método desenvolvido com a centrífugadora para maiores concentrações, para além da facilidade de aplicação, foi o que previu melhor os possíveis pigmentos alternativos, provando a sua eficácia e viabilidade. Mais trabalhos e estudos devem ser feitos seguindo ou baseando-se nesta metodologia, para avaliar também a replicabilidade e expandir este método usando outras matérias-primas.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Esta dissertação teve como objetivo a melhoria do método experimental para a determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen, com o auxílio do *software* HSPiP. Para tal, fizeram-se vários estudos, partindo da replicação do método usado na dissertação anterior [30] e fazendo adaptações, no sentido de obter um método reprodutível que devolva resultados o mais coerente possível.

Com a análise comparativa, é possível concluir que o método desenvolvido tem resultados mais fidedignos e corretos. A introdução da centrífugadora, não só diminuiu a subjetividade, como melhorou a robustez da classificação do conjunto partícula + solvente. Por outro lado, também tornou o método mais rápido, pois 1 minuto a centrifugar a 500 RPM replica o comportamento das misturas após 1 hora em repouso. De todos os testes experimentais feitos, foi o método utilizado na parte experimental III com misturas mais concentradas que permitiu calcular os HSP que melhor previam o pigmento alternativo mais semelhante ao padrão.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Para compreensão prática e teórica dos parâmetros de solubilidade de Hansen, foram calculados os parâmetros de solubilidade de pigmentos (P-0 a P-4) e talcos (T-0 a T-4), usando os solventes da Tabela 3.3 e o método da parte experimental I. Estes sistemas também foram trabalhados por Marta Pereira para a sua dissertação [30].

Para o pigmento P-0, obtiveram-se os mesmos valores que o estudo anterior, mas a classificação dos solventes relativamente a cada pigmento foi bastante dificultada, pois, mesmo para os solventes incompatíveis (solvente 6 e 7), a sedimentação não é visualmente verificada. Na Tabela E.1 e na Tabela E.2 encontram-se os registos fotográficos e as classificações para os solventes relativamente a P-0 e os valores dos HSP, do raio da esfera e o valor RED em relação ao P-0 (pigmento padrão) para os pigmentos estudados, respetivamente.

Para os talcos, fez-se a comparação dos valores obtidos com os valores obtidos anteriormente (Tabela E.4) [30]. Pelas diferenças nos valores de RED obtidos para o mesmo talco, verifica-se novamente que diferentes experimentalistas, usando a mesma metodologia, calculam diferentes HSP e chegam a diferentes comparações dos materiais. Os registos fotográficos e as classificações para os solventes relativamente a T-0 estão apresentados na Tabela E.3.

Com estes dois trabalhos comprova-se a subjetividade intrínseca do cálculo dos HSP.

6.3 Apreciação Final

O trabalho realizado foi desafiante, pois este método requer experiência e prática que fui adquirindo, conforme realizava. Conseguiu-se desenvolver um método com menos subjetividade que, apesar de ainda acarretar subjetividade, deve continuar a ser trabalhado e melhorado em experiências futuras. Uma limitação sentida, que não foi possível contornar e poderá ser melhorada, foi não poder agitar as misturas ao mesmo tempo, havendo misturas que repousavam mais que outras antes de se centrifugarem. Em futuros trabalhos, arranjar uma solução para tal seria benéfico para o método experimental. Para além desta possível melhoria, próximos trabalhos podem incluir novos solventes, de forma a explorar melhor o espaço de Hansen ou trabalhar com misturas de solventes. Também se podem explorar diferentes velocidades da centrifugadora e diferentes concentrações das misturas a ser centrifugadas/classificadas.

A nível pessoal, o desenvolvimento deste trabalho na CIN foi algo enriquecedor e importante, pois foi o meu primeiro contacto com o ambiente empresarial e desenvolveu a minha autonomia, permitindo-me conhecer um pouco da realidade de investigação e desenvolvimento. Também o tema me parece bastante relevante e foi interessante desenvolvê-lo mais um pouco na CIN.

7 Referências

- [1] Industrial Quick Search. "Industrial Coatings." <https://www.iqsdirectory.com/articles/coating-services/industrial-coating.html> (acedido em 1 de junho de 2023).
- [2] American Coatings Association. "Coatings Xperience: Accelerating Coatings Development with High Throughput Technology." <https://www.paint.org/coatingstech-magazine/articles/accelerating-coatings-development-high-throughput-technology/> (acedido em 26 de março de 2023).
- [3] E. Staring, A. A. Dias, e R. A. T. M. van Benthem, "New challenges for R&D in coating resins," *Progress in Organic Coatings*, vol. 45, no. 2, pp. 101-117, 2002, doi: 10.1016/S0300-9440(02)00066-8.
- [4] T. Kern, E. Krhač, M. Senegačnik, e B. Urh, "Digitalizing the Paints and Coatings Development Process," *Processes*, vol. 7, no. 8, p. 539, 2019, doi: 10.3390/pr7080539. [Online]. Disponível: <https://www.mdpi.com/2227-9717/7/8/539>
- [5] D. P. Faasen, A. Jarray, H. J. W. Zandvliet, E. S. Kooij, e W. Kwiecinski, "Hansen solubility parameters obtained via molecular dynamics simulations as a route to predict siloxane surfactant adsorption," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 575, pp. 326-336, 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.04.070.
- [6] C. M. Hansen, "The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient: Their importance in surface coating formulation," Danish Technical Press, 1967.
- [7] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, 2ª ed.: Boca Raton: Taylor & Francis, 2007.
- [8] CIN. "CIN Corporativo." <https://cin.com/corporate/pt/> (acedido em 22 de março de 2023).
- [9] "NP EN ISO 4618:2022, Tintas e vernizes. Termos e definições," 2022.
- [10] CIN, "Curso Geral de Tintas," 2016.
- [11] CIN. "CIN Performance Coatings." <https://cin.com/performance-coatings/pt/> (acedido em 1 de junho de 2023).
- [12] CIN, "Manual de Indústria," 2009.
- [13] CIN, "Metodologia de Formulação de Tintas," 2013.
- [14] CIN, "Manual de Dispersão e Moagem," 2012.
- [15] ELE Mechanical & Electrical Equipment. <http://www.beadsmill.com/ppm/804ed864-a3ce-64e3-ce3d-3430b6202050.shtml> (acedido em 31 de maio de 2023).
- [16] J. H. Hildebrand, "SOLUBILITY.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, no. 8, pp. 1452-1473, 1916, doi: 10.1021/ja02265a002.
- [17] R. W. Welker, "Solvents and solubility parameters," in *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, R. Kohli e K. L. Mittal, Eds. Oxford: William Andrew Publishing, 2012, doi: 10.1016/B978-1-4377-7883-0.00001-8.
- [18] C. T. L. J. Richard Elliott, "Scatchard-Hildebrand Theory," in *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*, 2ª ed.: Prentice Hall, 2012.
- [19] N. AlQasas, A. Eskhan, e D. Johnson, "Hansen solubility parameters from surface measurements: A comparison of different methods," *Surfaces and Interfaces*, vol. 36, p. 102594, 2023, doi: 10.1016/j.surfin.2022.102594.

- [20] S. Süß, T. Sobisch, W. Peukert, D. Lerche, e D. Segets, "Determination of Hansen parameters for particles: A standardized routine based on analytical centrifugation," *Advanced Powder Technology*, vol. 29, no. 7, pp. 1550-1561, 2018, doi: 10.1016/j.appt.2018.03.018.
- [21] L. Schaeffer, "The Role of Functional Groups in Drug-Receptor Interactions," in *The Practice of Medicinal Chemistry* C. G. Wermuth, D. Aldous, P. Raboisson, e D. Rognan, Eds., 4ª ed. San Diego: Academic Press, 2008, pp. 359-378, doi: 10.1016/B978-0-12-417205-0.00014-6.
- [22] R. V. Mantri, R. Sanghvi, e H. Zhu, "Solubility of Pharmaceutical Solids," in *Developing Solid Oral Dosage Forms* Y. Qiu, Y. Chen, G. G. Z. Zhang, L. Yu, e R. V. Mantri, Eds., 2ª ed. Boston: Academic Press, 2017, pp. 3-22, doi: 10.1016/B978-0-12-802447-8.00001-7.
- [23] M. A. Hernandez e A. Rathinavelu, "Molecular Polarity," in *Basic pharmacology: understanding drug actions and reactions*: Crc Press, 2006.
- [24] R. Bishop, "Organic crystal engineering beyond the Pauling hydrogen bond," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 39, pp. 7448-7460, 2015.
- [25] D. Fairhurst, R. Sharma, S.-i. Takeda, T. Cosgrove, e S. W. Prescott, "Fast NMR relaxation, powder wettability and Hansen Solubility Parameter analyses applied to particle dispersibility," *Powder Technology*, vol. 377, pp. 545-552, 2021, doi: 10.1016/j.powtec.2020.09.002.
- [26] J. C. Zuaznabar-Gardona e A. Frago, "Determination of the Hansen solubility parameters of carbon nano-onions and prediction of their dispersibility in organic solvents," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 294, p. 111646, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111646.
- [27] "HSP Examples: Measuring Nanoparticles." <https://www.hansen-solubility.com/HSP-examples/measure-nanoparticles.php> (acedido em 26 de maio de 2023).
- [28] "“Formulators can move away from trial-and-error”," *Focus on Powder Coatings*, vol. 2019, no. 10, p. 6, 2019, doi: 10.1016/j.fopow.2019.09.032.
- [29] H. L. P. Tucale, "Hansen solubility parameters: formulation optimization," dissertação de mestrado, UA, Aveiro, Portugal, 2021.
- [30] M. A. P. Pereira, "Otimização de Formulações de Revestimentos Industriais com Base nos Parâmetros de Solubilidade de Hansen," dissertação de mestrado, FEUP, UP, Porto, Portugal, 2022.
- [31] A. Steven, C. M. Hansen, e Y. Hiroshi, *Hansen solubility parameters in practice*, 5ª ed.: Hansen-Solubility, 2008.
- [32] National Center for Biotechnology Information. "PubChem Compound Summary." <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (acedido em 18 de abril de 2023).
- [33] W. Boyes, "Spectrophotometers," in *Instrumentation Reference Book*, 4ª ed.: Elsevier, 2010.
- [34] A. Cooper, "Spectrophotometers," in *Biophysical Chemistry*, 2ª ed.: Royal Society of Chemistry (RSC), 2011.
- [35] M. Silva, "Avaliação do desempenho de pigmentos anticorrosivos em primários industriais," 2019.

Apêndice A - Parte Experimental I

Tabela A.1. Diferentes classificações das misturas, de 1 (maior grau de afinidade) a 6 (menor grau de afinidade), da parte experimental I.

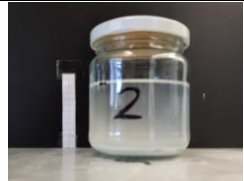
Após agitação	Após 30 minutos de repouso		Após agitação	Após 30 minutos de repouso	
		1			4
		2			5
		3			6

Tabela A.2. Registo fotográfico logo após agitação e após 30 minutos de repouso e correspondente classificação/*score* das misturas de PA-1 com cada solvente.

Após agitação	Após 30 minutos de repouso		Após agitação	Após 30 minutos de repouso	
		1			6
		4			6
		2			4
		3			5
		4			6

Tabela A.3. Registo fotográfico logo após agitação e após 30 minutos de repouso e correspondente classificação/*score* das misturas de PA-2 com cada solvente.

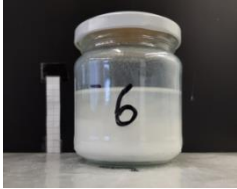
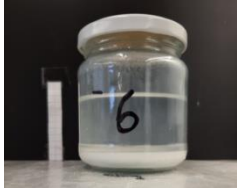
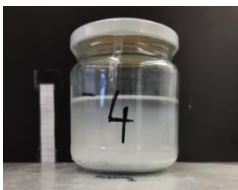
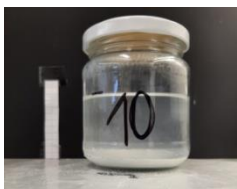
Após agitação	Após 30 minutos de repouso		Após agitação	Após 30 minutos de repouso	
		1			6
		4			5
		1			2
		4			5
		4			6

Tabela A.4. Registo fotográfico logo após agitação e após 30 minutos de repouso e correspondente classificação/*score* das misturas de PA-3 com cada solvente.

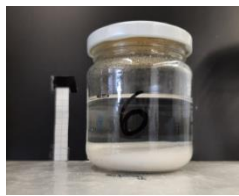
Após agitação	Após 30 minutos de repouso		Após agitação	Após 30 minutos de repouso	
		2			6
		5			6
		2			2
		1			6
		5			6

Tabela A.5. Registro fotográfico logo após agitação e após 30 minutos de repouso e correspondente classificação/*score* das misturas de PA-4 com cada solvente.

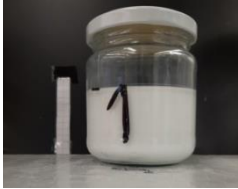
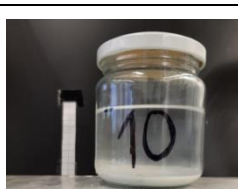
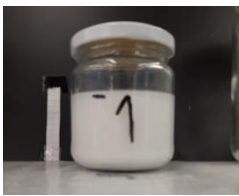
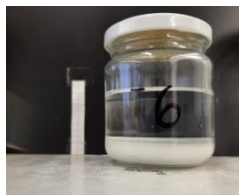
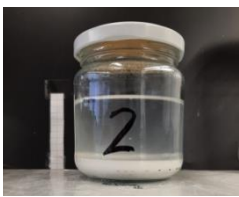
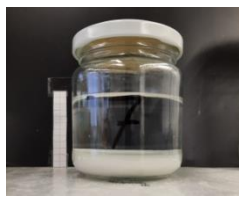
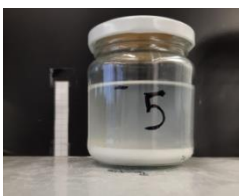
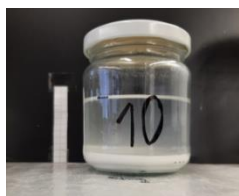
Após agitação	Após 30 minutos de repouso		Após agitação	Após 30 minutos de repouso	
		1			6
		4			6
		2			3
		4			6
		4			6

Tabela A.6. Registro fotográfico logo após agitação e após 30 minutos de repouso e correspondente classificação/*score* das misturas de PA-5 com cada solvente.

Após agitação	Após 30 minutos de repouso		Após agitação	Após 30 minutos de repouso	
		2			6
		5			6
		2			1
		1			6
		5			5

Apêndice B - Parte Experimental II

Tabela B.1. Classificações dadas aos diferentes solventes relativamente a cada PA (1 - “bom solvente”; 2 - “mau solvente”) na parte experimental II.

Nº	Solventes	PA-0	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6
1	1-Butanol	1	1	1	1	1	1	1
2	Isobutanol	1	1	1	1	1	1	1
3	Butoxietanol	1	1	1	1	1	1	1
4	PGME	1	1	0	1	1	1	1
5	PGMEA	0	0	0	0	0	0	0
6	Butildiglicol	1	1	1	1	1	1	1
7	Etoxidiglicol	1	1	0	1	1	1	1
8	Diacetona álcool	0	1	1	1	1	1	1
9	Etanol	0	0	0	0	0	1	1
10	Álcool benzílico	0	0	0	0	0	0	0

Apêndice C - Parte Experimental III - curvas de sedimentação

Tabela C.1 Registro fotográfico da evolução do aspeto das misturas dos pigmentos (PA-0 a PA-6) com os vários solventes (1 a 10 da direita para a esquerda) deixadas em repouso.

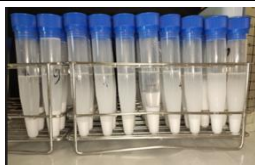
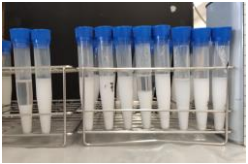
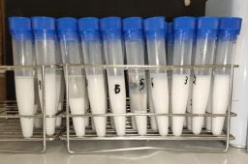
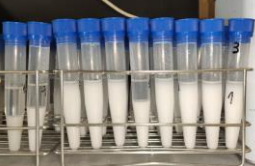
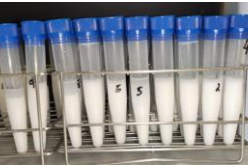
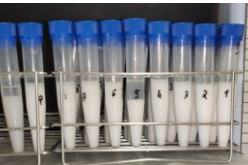
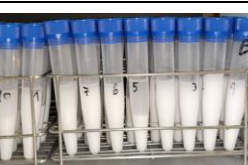
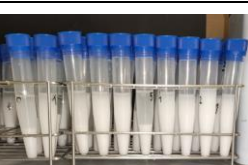
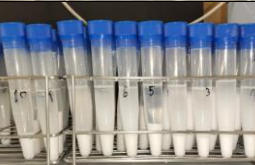
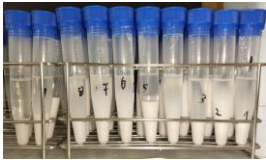
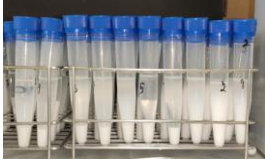
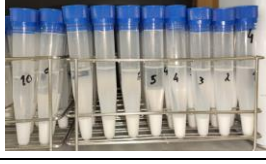
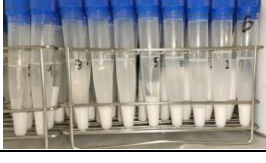
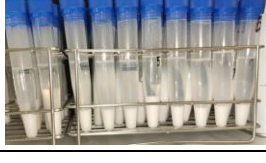
	1 hora	2 horas	1 dia
PA-0			
PA-1			
PA-2			
PA-3			
PA-4			
PA-5			
PA-6			

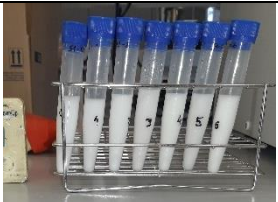
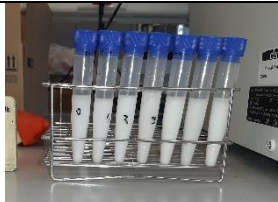
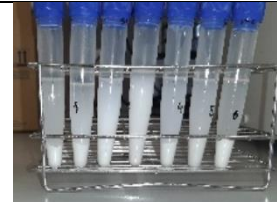
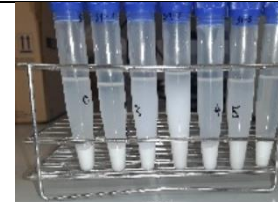
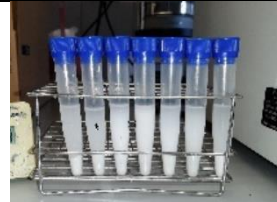
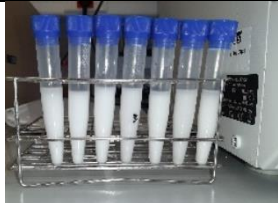
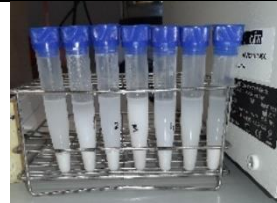
Tabela C.2 Registo fotográfico da evolução do aspeto das misturas dos pigmentos (PA-0 a PA-6) com os vários solventes (1 a 10 da direita para a esquerda) deixadas em repouso.

	2 dias	3 dias	5 dias	6 dias
PA-0			N.D.	
PA-1			N.D.	
PA-2			N.D.	
PA-3		N.D.		N.D.
PA-4		N.D.		N.D.
PA-5		N.D.		N.D.
PA-6		N.D.		N.D.

Apêndice D - Parte Experimental III - uso da centrífugadora

Maior Concentração

Tabela D.1. Registro fotográfico da evolução do aspeto das misturas de maior concentração dos solventes (6 ao 10) com os vários pigmentos (PA-0 a PA-6 da esquerda para a direita) com o uso da centrífugadora.

Nº	Antes de centrifugar	Após 1 min a 500 PM	Mais 1 min a 1000 RPM	Mais 1 min a 2000 RPM	Mais 1 min a 3000 RPM	Mais 1 min a 4000 RPM
1						
2						
3						
4						

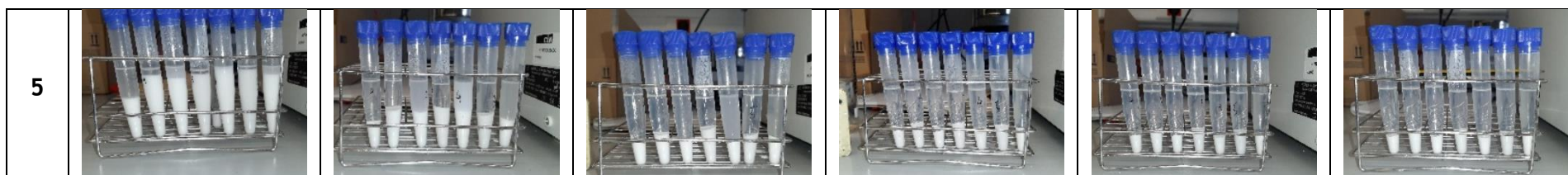


Tabela D.2. Classificações dadas aos diferentes solventes relativamente a cada PA (escala de afinidade relativa: 1 - alta afinidade 6 - baixa afinidade) na parte experimental III (maiores concentrações).

Nº	Solventes	PA-0	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6
1	1-Butanol	4	3	2	1	3	4	4
2	Isobutanol	4	3	3	1	4	4	4
3	Butoxietanol	4	5	2	1	3	3	4
4	PGME	4	4	4	2	4	4	4
5	PGMEA	6	6	6	6	5	6	6
6	Butildiglicol	3	3	3	3	1	4	4
7	Etoxidiglicol	3	4	4	1	4	4	4
8	Diacetona álcool	5	6	6	2	5	4	4
9	Etanol	3	3	3	6	3	3	5
10	Álcool benzílico	5	6	4	5	4	5	5

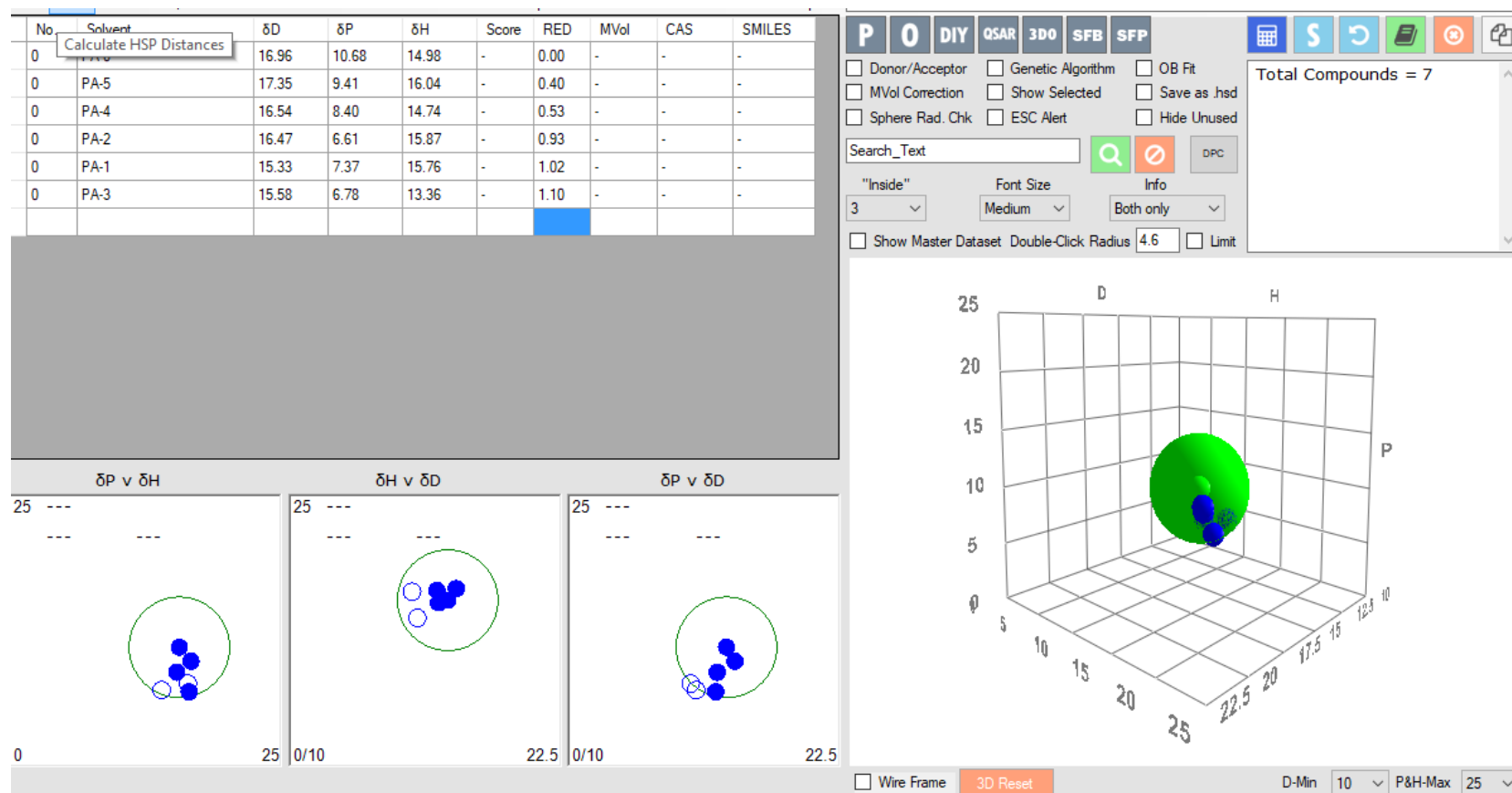
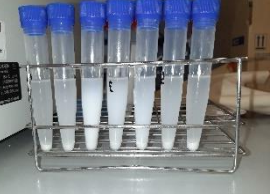
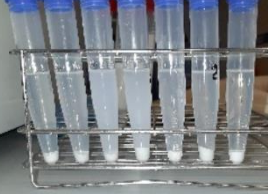
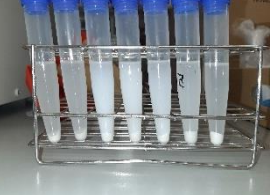


Figura D.1. Software HSPiP com a comparação dos HSP obtidos na parte experimental III (incluindo solventes classificados com 1, 2 e 3) dos vários pigmentos em relação ao PA-0.

Menor concentração**Tabela D.3.** Registo fotográfico da evolução do aspeto das misturas de menor concentração dos solventes (1 ao 10) com os vários pigmentos (PA-0 a PA-6 da esquerda para a direita) com o uso da centrífugadora.

Nº	Antes de centrifugar	Após 1 min a 500 RPM	Mais 1 min a 1000 RPM	Mais 1 min a 2000 RPM	Mais 1 min a 3000 RPM	Mais 1 min a 4000 RPM
1						
2						
3						
4						

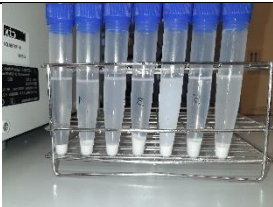
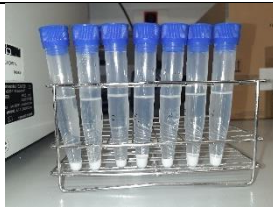
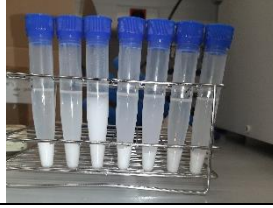
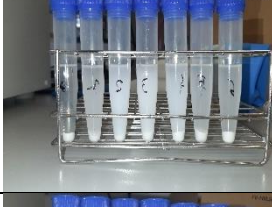
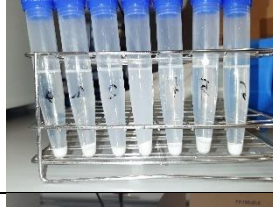
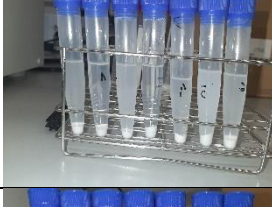
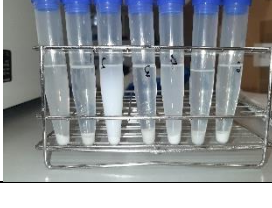
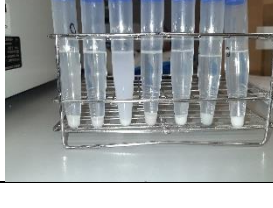
5						
6						
7						N.D.
8						
9						
10						

Tabela D.4. Classificações dadas aos diferentes solventes relativamente a cada PA (escala de afinidade relativa: 1 - alta afinidade 6 - baixa afinidade) na parte experimental III (menores concentrações).

Nº	Solventes	PA-0	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6
1	1-Butanol	2	2	1	1	1	2	2
2	Isobutanol	2	2	1	1	1	2	2
3	Butoxietanol	2	2	1	2	1	2	2
4	PGME	2	1	3	1	1	2	2
5	PGMEA	4	4	4	4	3	4	3
6	Butildiglicol	1	1	1	1	1	2	2
7	Etoxidiglicol	2	2	1	1	1	2	2
8	Diacetona álcool	4	2	1	1	1	2	2
9	Etanol	2	4	2	4	2	1	2
10	Álcool benzílico	3	3	1	3	2	3	3

Apêndice E - Outros trabalhos realizados

Tabela E.1. Registro fotográfico, logo após agitação primeiro e após 30 minutos de repouso, e correspondente classificação/score das misturas de P-0 com cada solvente.

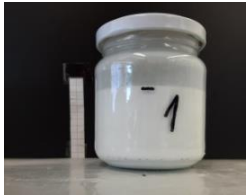
Após agitação	Após 30 minutos de repouso		Após agitação	Após 30 minutos de repouso	
		1			6
		4			6
		3			3
		3			5
		2			6

Tabela E.2. Parâmetros de solubilidade de Hansen, raio da esfera de Hansen e *RED* (relativo ao P-0) para os pigmentos P-0 a P-4, obtidos na primeira parte incluindo na esfera solventes classificados com 1, 2 e 3.

Pigmento	$\delta_D / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_P / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_H / \text{MPa}^{1/2}$	Raio da esfera de Hansen	<i>RED</i> (relativo ao P-0)
P-0	15,73	5,99	12,8	3,1	0,00
P-1	15,83	4,63	11,04	4,9	0,72
P-2	17,92	7,05	10,5	6,9	1,63
P-3	15,84	7,52	10,58	5,7	0,87
P-4	15,99	7,42	10,47	5,6	0,90

Tabela E.3. Registro fotográfico, logo após agitação primeiro e após 30 minutos de repouso, e correspondente classificação/score das misturas de T-0 com cada solvente.

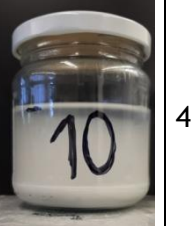
Após agitação	Após 30 minutos de repouso		Após agitação	Após 30 minutos de repouso	
		2			6
		5			6
		4			2
		2			4
		4			4

Tabela E.4. Em cima, os parâmetros de solubilidade de Hansen, raio da esfera de Hansen e *RED* (relativo ao T-0) para os pigmentos T-0 a T-4, obtidos na primeira parte da presente dissertação incluindo na esfera solventes classificados com 1, 2 e 3. Em baixo, os mesmos obtidos na dissertação anterior [30].

Pigmento	$\delta_D / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_P / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_H / \text{MPa}^{1/2}$	Raio da esfera de Hansen	<i>RED</i> (relativo ao T-0)
T-0 (presente dissertação)	15,76	7,77	13,69	3,0	0,00
T-0 (dissertação anterior)	15,96	6,69	13,09	2,9	0,00
T-1 (presente dissertação)	16,02	7,15	8,76	4,1	1,67
T-1 (dissertação anterior)	15,84	7,52	10,58	5,7	0,53
T-2 (presente dissertação)	13,98	8,32	7,70	4,7	2,33
T-2 (dissertação anterior)	15,93	9,84	9,26	4,3	0,99
T-3 (presente dissertação)	15,71	7,19	11,05	1,1	0,90
T-3 (dissertação anterior)	16,08	6,97	13,35	2,9	0,09
T-4 (presente dissertação)	15,11	5,67	6,96	4,8	2,39
T-4 (dissertação anterior)	18,67	6,85	7,65	7,3	1,54