



FEUP

Ciência.Inovação
2010

Programa Operacional Ciência e Inovação 2010

Ministério da Ciência, Tecnologia e Superior Educação



Projecto de Investigação

CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A.

*Reutilização dos Ultra-finos da Indústria
das Tintas em Pó em Tintas Líquidas de
baixa qualidade – Redução do Impacto
Ambiental.*

Autores:

Renata Sofia Barros dos Santos

Vera Lúcia Regadas Pinto de Sá

Orientadores:

Eng.º Adélio Mendes

Eng.ª Fernanda Oliveira

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto & CIN

Departamento de Engenharia Química

Julho, 2006



FEUP

Ciência.Inovação
2010 Programa Operacional Ciência e Inovação 2010



Projecto de Investigação

CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A.

***Reutilização dos Ultra-finos da Indústria
das Tintas em Pó em Tintas Líquidas de
baixa qualidade – Redução do Impacto
Ambiental.***

Autores:

Renata Sofia Barros dos Santos

Vera Lúcia Regadas Pinto de Sá

Orientadores:

Eng.º Adélio Mendes

Eng.ª Fernanda Oliveira

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto & CIN

Departamento de Engenharia Química

Julho, 2006

Agradecimentos

No decorrer do presente projecto de investigação algumas foram as pessoas que contribuíram para a concretização deste e desde já pretendemos expressar o nosso enorme agradecimento à CIN, em especial ao Eng.º José Luís Nogueira, à Eng.ª Fernanda Oliveira, à Eng.ª Catarina Carneiro, ao Eng.º José Carlos Lopes, entre outros.

Gostaríamos de agradecer ao Professor Adélio Mendes pela dedicação, compreensão e empenho que sempre demonstrou ao longo deste trabalho.

Por último agradecemos ao Programa Operacional Ciência e Inovação 2010, promovido pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior o financiamento de estágios em contexto real de trabalho, em empresas ou serviços externos à faculdade.

EE (047-3) / LCA 2006 PANDA

105290
24 02 10

Índice

1. Sumário.....	3
2. Introdução.....	4
3. Descrição Experimental.....	9
4. Resultados Experimentais e Discussão.....	13
5. Conclusões.....	28
6. Trabalho Futuro.....	28
7. Referências Bibliográficas.....	29
8. Anexos.....	30
8.1 Diagrama geral dos processos de fabrico do sector das tintas, vernizes e colas.....	30
8.2 Diagrama do processo de fabrico das tintas em pó.....	32
8.3 Normas dos testes de caracterização.....	33
8.4 Norma para a determinação do índice de absorção de óleo.....	38
8.5 Determinação da quantidade óptima de dispersante.....	38
8.6 Formulação da tinta X.....	39
8.7 Formulações das tintas com incorporação de UF_1.....	40
8.8 Formulações sugeridas pelo <i>Design-Expert</i>	42
8.9 Formulações das tintas seleccionadas.....	43

1. Sumário

O objectivo deste projecto de investigação é o estudo da incorporação de partículas ultra-finas (UF), um sub-produto da indústria de tintas em pó, como carga numa tinta líquida de base aquosa, otimizando a sua formulação. Este procedimento visa a redução do impacto ambiental que estas partículas apresentam e baixar os custos da tinta líquida.

Numa fase preliminar, foi seleccionada uma tinta branca de base aquosa, de baixa qualidade para receber os UF. Esta tinta é usada para pintar superfícies interiores e exteriores. As partículas de tinta em pó seleccionadas, resultaram do processo de fabrico da tinta em pó do tipo poliéster/triglicidilisocianurato (TGIC) branca e foram incorporadas em percentagens sucessivamente crescentes, 5, 10, 15 e 20 %. Deste pré-estudo, concluiu-se ser possível a incorporação de UF até 20% em massa.

O passo seguinte consistiu no estudo da incorporação de UF de cor indefinida (castanho), proveniente da mistura de vários tipos de UF com variadas cores, na tinta seleccionada. Para tal, realizou-se uma optimização da formulação da tinta, através do planeamento estatístico de experiências, utilizando a aplicação informática *Design-Expert* (StatEase).

A formulação final demonstrou ter um desempenho mínimo exigido e um custo significativamente inferior à tinta de referência com cor RAL 7032, de cerca de 0,21€/kg. Esta formulação considera a incorporação de 25% de UF em massa.

A Megadur produz anualmente, cerca de 140 Ton de UF não recuperáveis. Admitindo a incorporação de 25% em massa de UF na formulação modificada é possível produzir anualmente cerca de 560 Ton de tinta.

Este reaproveitamento deverá originar uma redução de cerca de 45,7% no custo de formulação, que aumentará para 50,5% caso se incluam os custos relacionados com a deposição segura dos UF.

Num futuro próximo, será aconselhável estudar a necessidade de separar os UF por classes, analisando se as características da tinta variam com o tipo de classe de UF incorporados. Além disso, será necessário avaliar qual o efeito da conjugação das várias classes de UF nas características da tinta.

2. Introdução

O ambiente que nos rodeia é alegrado por uma variedade de cores que são geralmente proporcionadas pela utilização de tintas.

Uma tinta é uma mistura pigmentada líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição, fusão ou dispersão em produtos voláteis, é convertida ao fim de um certo tempo, numa película sólida, contínua, corada e opaca.^[1]

Os principais componentes base de uma tinta são: o extracto seco (pigmentos, cargas, veículo fixo – ligante/resina e aditivos) e o veículo volátil (solventes, aditivos e diluentes)^[1]. Da escolha de cada um destes componentes, dependerá a cor, o brilho, a dureza, a flexibilidade, a aderência e a resistência química do produto final.

Os pigmentos são substâncias sólidas, em geral, finamente divididas e praticamente insolúveis no veículo. São usados na produção de tintas com a finalidade de lhes conferir cor e opacidade.

As cargas (substituintes de volume) são substâncias inorgânicas, que contribuem para melhorar as propriedades do filme de tinta nomeadamente, a opacidade, a resistência mecânica, a resistência à abrasão e a durabilidade. São também usadas para diminuir o custo do produto, substituindo o veículo fixo, desde que não prejudiquem significativamente as propriedades finais do produto.

O veículo fixo (ligante/resina) é o responsável pela agregação dos constituintes da tinta e conseqüentemente pela formação de uma película contínua, sendo o veículo dos outros componentes. Por este facto, influencia diferentes características da tinta, tais como: propriedades mecânicas (ex: elasticidade), resistência às condições no exterior, aderência, brilho, entre outras.

Os veículos voláteis são os componentes das tintas que se evaporam durante o processo de secagem e asseguram uma determinada viscosidade da tinta.

Aditivos é o nome dado a um largo grupo de materiais que são usados para acentuar/melhorar as propriedades das tintas ou para lhes conferir efeitos especiais, sendo adicionados em pequenas quantidades. Existe uma variedade de aditivos usados na indústria de tintas e vernizes, tais como: anti-espuma, agentes reológicos, dispersantes, endurecedores, secantes, entre outros.

Os solventes são adicionados à tinta para torná-la mais fluida e promover a dispersão dos restantes componentes da tinta. Por vezes são a base da classificação das tintas: no caso do solvente ser água a tinta será denominada tinta de base aquosa, quando são usados solventes orgânicos, as tintas são denominadas tintas de base solvente.

Na década de 50 do século XX, nos Estados Unidos, surgiram as primeiras tintas em pó. O seu aparecimento e evolução estão intimamente ligados ao desenvolvimento e progresso dos métodos de aplicação. Actualmente, são reconhecidas como “amigas da natureza”, sendo um produto que pode competir em termos de preço, com grandes garantias de sucesso, com as tintas líquidas de base solvente. Têm ainda associado o excelente acabamento que proporcionam, daí o seu enorme sucesso junto dos utilizadores industriais.

As tintas em pó podem ser descritas como tintas sólidas. São, normalmente, aplicadas através de pistolas especiais, que carregam electrostaticamente ou por fricção as partículas que se depositam na superfície de um objecto. A carga eléctrica permite que as partículas permaneçam aderentes ao substrato, fundam por temperatura, dando origem a uma superfície com elevada resistência. Este tipo de tintas pode ser dividido em dois grandes grupos:

- ✓ **Tintas Termoplásticas:** podem ser fundidas e solidificadas repetidas vezes sem perda significativa das suas propriedades. As resinas que as constituem são, em geral, compostos de elevado peso molecular e de cadeia predominantemente linear, que mudam de estado por acção do calor (ex: polietileno, polipropileno) e como não se verifica qualquer reacção química, o processo é reversível;
- ✓ **Tintas Termoendurecíveis:** estas tintas, uma vez aquecidas, fundem, reagem e assumem uma forma permanente. As resinas que as constituem têm baixo peso molecular, mas após o processo de polimerização formam uma estrutura complexa de elevado peso molecular. Neste caso, o processo é irreversível, pois não retomarà ao estado “fundido”, mesmo quando aquecido. ^[2]

Na CIN apenas são produzidos pós termoendurecíveis, que se podem dividir em diferentes grupos, em função da resina e do endurecedor:

- ✓ **Tintas em pó do tipo époxi:** são constituídas por resinas epoxídicas e por agentes de cura do tipo amins primárias e secundárias.
- ✓ **Tintas em pó do tipo époxi-poliéster (híbridos):** são constituídos por resinas poliéster reticuladas com resinas epoxídicas.
- ✓ **Tintas em pó do tipo poliéster/TGIC (tóxico):** são constituídos por resinas poliéster carboxiladas reticuladas com triglicidilisocianurato.
- ✓ **Tintas em pó do tipo poliéster s/ TGIC:** são constituídos por resinas poliéster sem triglicidilisocianurato.
- ✓ **Tintas em pó do tipo poliuterano:** os poliuretanos são caracterizados por uma unidade repetitiva de uretano numa cadeia de polímero. O grupo uretano é obtido por reacção de uma resina contendo grupos –OH, seja ela epoxídica, poliéster ou hidroxiaacrílica, com um poliisocianato ^[2]. É de notar, que este tipo de tintas em pó não é produzido pela CIN – Megadur.

O processo de fabrico das tintas em pó envolve a produção de pós homogéneos, sem a ocorrência de qualquer tipo de reacção química. A característica central do processo produtivo consiste na mistura de componentes sólidos numa extrusora, que por aquecimento, passa ao estado “pastoso”. As etapas deste processo são basicamente, a **pesagem/doseamento** das matérias-primas, a **pré-mistura** (as matérias-primas, previamente pesadas, são carregadas no misturador e misturadas de forma a obter-se uma mistura homogénea), a **extrusão** a quente (nesta fase as resinas e os endurecedores fundem e, simultaneamente, envolvem os pigmentos e aditivos que, uma vez reduzidos ao mínimo tamanho, se dispersam de uma forma homogénea na rede tridimensional formada pelos ligantes), a **micronização** e o **enchimento**. (Ver anexo 8.2)

No passo final da extrusão, o produto é bastante frágil e facilmente quebradiço, sendo transformado num conjunto de pedaços muito finos e pequenos, pastilhas de produto homogéneas, que terão de ser novamente reduzidos a pó num moinho classificador. Após a moagem do produto, é necessário fazer uma selecção que elimine as partículas excessivamente grossas e finas (UF), operação levada a cabo num ciclone.

[2]

Obviamente, e tendo em conta a acentuada política ambiental do grupo CIN, as partículas mais finas que seguirem o trajecto do ar não podem ser lançadas para a atmosfera. Assim, a mistura ar + finos atravessa um filtro composto por um conjunto de sacos filtrantes que purificam o ar. Os finos (UF) são então, recolhidos em sacos, não sendo, ao contrário dos grossos, reaproveitados pois, o equipamento disponível não o permite.

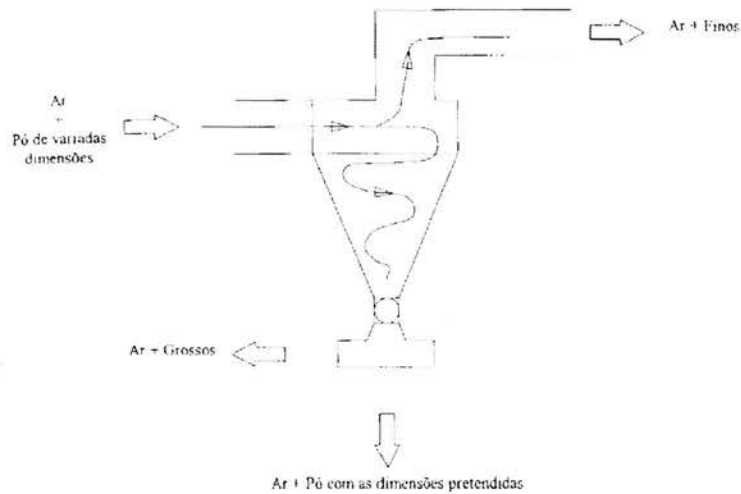


Figura 1 – Esquema de funcionamento do Ciclone. ^[2]

A incorporação das partículas ultra-finas (provenientes do ciclone) nas tintas líquidas de base aquosa, tem o intuito de diminuir o impacto ambiental que estas originam, assim como, diminuir os custos associados ao seu tratamento actual (segregação e encaminhamento para aterro – 90 €/Ton). Contribui também, para a substituição parcial das cargas utilizadas nas tintas líquidas de base aquosa, que como qualquer matéria-prima, têm custos associados.

O grupo CIN – Megadur, consegue reincorporar no processo de fabrico de tintas em pó cerca de 3% de UF “limpos”, tendo como sub-produto não reaproveitado cerca de 140 Ton/ano (quantidade que interessará incorporar nas tintas líquidas de base aquosa).

O sub-produto da produção das tintas em pó a reaproveitar, poderá ser separado em produtos tóxicos/não tóxicos ou em produtos destinados a uso interior/externo. No entanto, não poderá ser separado em termos de cor, pois na câmara de filtros (apresenta uma limpeza complicada) há uma grande contaminação do sub-produto por cores.

O processo de fabrico das tintas líquidas de base aquosa divide-se, basicamente, em quatro etapas:

- ✓ **Pesagem/Dosagem:** esta operação pode ser manual – pesagem (quando as matérias-primas se encontram no estado sólido) ou automática – doseamento (quando as matérias-primas se encontram no estado líquido ou pastoso). As matérias-primas, normalmente, “pesadas” nesta etapa são espessantes, aditivos e o solvente – água. Estas são sujeitas a uma pré-dispersão até se obter um meio com viscosidade e reologia adequadas, para a etapa seguinte.
- ✓ **Mistura/Dispersão:** consiste na adição de pigmentos e outras matérias-primas sólidas e na sua dispersão, até se atingir a granulometria adequada e necessária à maximização das suas características, em termos de cor e de opacidade.
- ✓ **Acabamento:** nesta etapa, sob agitação, são adicionadas as restantes matérias-primas líquidas necessárias à finalização do produto (resinas, aditivos, entre outras).
- ✓ **Controlo de Qualidade:** finalizada a fase da mistura, o produto é filtrado e embalado, passando pelo controlo de qualidade final, para verificação de conformidade. ^[3]

No presente estudo a incorporação dos UF na tinta líquida de base aquosa X, foi efectuada na etapa de mistura/dispersão.

3. Descrição Experimental

No presente estudo, a tinta líquida de base aquosa seleccionada para incorporar as partículas ultra-finas como carga, foi uma tinta de baixa qualidade de cor branca, destinada a uso exterior e interior (Tinta X).

Numa fase preliminar, os UF utilizados resultaram do processo de fabrico da tinta em pó do tipo poliéster/TGIC branca (UF_1).



Figura 2 – Ultrafinos_1.

A formulação da tinta teve de ser modificada e para tal fez-se uma proporção entre a carga já usada (contém sólidos – pigmento e solvente – água) e as partículas ultra-finas, de forma a obter a mesma quantidade final de tinta.

Segundo a formulação original preparam-se 2 kg de tinta X, de cor branca, sem UF_1 e segundo a formulação modificada as tintas com percentagens sucessivamente crescentes, 5, 10, 15 e 20 % de UF_1. Ver anexo 8.6 e 8.7.

Com excepção da tinta com 5% de UF_1, nas restantes tintas foi introduzida uma alteração à formulação modificada, os UF_1 foram adicionados separadamente e após o dióxido de titânio, adicionando um tempo de espera para a sua dispersão, de cerca de 30 minutos.

Nas tintas com 15 e 20% de UF_1, foi ainda necessário aumentar em 50% a quantidade de dispersante, pois verificou-se que com a quantidade original, a tinta com 15% de UF_1 não dispersava.

Na tinta com 20% de UF_1 foi introduzida uma nova alteração, adicionou-se antes dos UF_1 uma pequena quantidade de água, ajustada à quantidade pretendida, após a dispersão dos UF_1.

De seguida, realizou-se uma pré-caracterização das tintas, que envolveu a determinação do grau de dispersão, da massa volúmica, da opacidade seca, do pH, da

viscosidade Stormer, do brilho, do amarelecimento, da brancura, do espalhamento (levelling), dos escorridos, da aplicabilidade, da resistência ao polimento em húmido da película de tinta (wet burnish), da resistência ao polimento em seco da película de tinta (dry burnish), da remoção e resistência à nódoa (stain removal and resistance), da fissuração (mudcracking) e da estabilidade acelerada. ^{Ver anexo 8.3}

De modo a completar esta pré-caracterização realizaram-se alguns testes reológicos, de forma a avaliar o comportamento das tintas em termos de variação da viscosidade em função da taxa de corte ^[5].

Numa fase posterior, estudou-se a incorporação de UF de cor indefinida (proveniente da mistura de vários tipos de UF com variadas cores, existentes num big-bag; UF_2), na tinta X. É de notar que estes UF_2 são isentos de TGIC.



Figura 3 – Ultrafinos_2.

Assim, foi realizada uma optimização da formulação da tinta X, através do planeamento estatístico de experiências, utilizando a aplicação informática *Design-Expert* (StatEase)^[6]. Definiu-se como factores a variar, os componentes da tinta que mais influenciam as propriedades desta e que possibilitam uma redução no custo da formulação:

Tabela 1 – Factores e respectivos limites para a primeira fase da optimização.

Limite inferior (%)	Factor	Limite Superior (%)
7	A: Dióxido Titânio	11
15	B: Slurry CaCO ₃	30
0,7	C: Dispersante	1,2
15	D: UF_2	25

Nota: As quantidades dos restantes componentes da tinta foram mantidas constantes.

Depois de estabelecidos os factores e os seus respectivos limites, o software utilizado sugeriu 15 formulações distintas. ^{Ver anexo 8.8.} Após realizados estes ensaios, seguiu-se uma caracterização dos mesmos, cujos resultados na generalidade, não foram satisfatórios.

Deste modo, decidiu-se não continuar a optimização, uma vez que os limites impostos deveriam ser alterados.

De forma a tentar perceber a causa destes resultados, distintos da fase preliminar, determinou-se o índice de absorção de óleo do dióxido de titânio, dos UF_1 (fase preliminar do projecto) e dos UF_2. ^{Ver anexo 8.4.}

Uma vez que as diferenças no índice de absorção de óleo não justificam os resultados obtidos, efectivamente deveria ter sido realizada uma nova optimização, impondo diferentes limites para os factores considerados. No entanto, devido à escassez de tempo disponível para realizar o projecto, decidiu-se alterar a formulação 15, uma vez que globalmente, esta era a que apresentava melhor comportamento.

A primeira alteração a efectuar seria retirar na totalidade ou parcialmente o dióxido de titânio existente na formulação original da tinta X. Para tal, estudaram-se várias hipóteses para a substituição do dióxido de titânio, sendo utilizado como critério de decisão a diminuição do valor da percentagem volúmica de pigmento na fase sólida (PVC).

As restantes alterações consistiram em diminuir a quantidade de dispersante e a de espessante. A quantidade de espessante foi ajustada de forma a tentar que a viscosidade da tinta se encontrasse dentro do limite estabelecido. ^{Ver anexo 8.9.}

Após realizado este ensaio e a sua caracterização, verificou-se que as alterações efectuadas não corrigiram, na totalidade, os problemas que a tinta apresentava.

Assim um novo ensaio foi realizado, substituindo o espessante. Além disso, duplicou-se a quantidade do coalescente, para tentar corrigir o problema de fissuração apresentado pela tinta. ^{Ver anexo 8.9.}

Para a determinação da quantidade óptima de dispersante a utilizar deveria ter-se realizado o teste do ponto de Fluidez de Daniel's, no entanto por escassez da matéria-prima UF, a sua realização não foi possível. Assim, esta quantidade foi estimada com base na folha de especificação deste componente. ^{Ver anexo 8.5.}

Seguiu-se uma caracterização exaustiva desta nova versão da tinta.

É de salientar que o modo operativo seguido na preparação das tintas com incorporação de UF_2 foi semelhante ao descrito para a tinta com 20% de UF_1.

4. Resultados Experimentais e Discussão

Através da dispersão de uma mistura de água, UF_1 e dispersante foi possível verificar que existia compatibilidade entre os UF_1 e o dispersante, usado na formulação original, uma vez que, resultou uma mistura líquida e homogénea.

Numa fase preliminar, as tintas com diferentes percentagens de incorporação de UF_1, foram caracterizadas após acerto de pH, para o intervalo de referência com um controlador de pH, e da filtração das tintas com 15 e 20% de UF_1.

Na tabela seguinte, apresentam-se os resultados de alguns dos testes de caracterização para todas as tintas com diferentes percentagens de incorporação de UF_1.

Tabela 2 – Resultados dos testes de caracterização das tintas com diferentes percentagens de incorporação de UF_1 e respectivo intervalo de referência.

PROPRIEDADES	INTERVALO REF.	TINTA				
		0	1	2	3	4
Grau de dispersão (HEG.)	4,0 - 5,0	4,0	3,5	3,5	3,5	3,5
pH (U.pH)	8,5 - 9,5	9,0	8,9	9,1	9,1	9,2
Viscosidade Stormer (UK)	85 - 95	99	97	102	99	91
Massa volúmica (g/ml)	1,410 - 1,510	1,457	1,449	1,423	1,383	1,351
Brilho a 85°	---	4,0	3,9	3,6	3,7	3,6
Opacidade Seca (%)	94 - 96	95,8	96,7	97,0	97,3	97,5
Amarelecimento (%)	---	2,1	3,0	3,6	3,5	2,9
Brancura (%)	---	85,7	82,7	80,4	81,3	83,6
Levelling	---	0	0	0	0	0
Escorridos (µm)	---	300	300	300	300	300

Tinta 0: Tinta X com 0% de UF_1;

Tinta 1: Tinta X com 5% de UF_1;

Tinta 2: Tinta X com 10% de UF_1;

Tinta 3: Tinta X com 15% de UF_1;

Tinta 4: Tinta X com 20% de UF_1.

As propriedades das tintas com percentagens crescentes de UF_1, indicam que esta incorporação, prejudica ligeiramente o amarelecimento e a brancura desta tinta líquida.

Algumas propriedades, como a opacidade seca, brilho, massa volúmica e viscosidade Stormer melhoram ligeiramente, exceptuando a viscosidade da tinta com 10% de UF_1. O facto de haver um aumento de viscosidade da tinta com 10% de UF_1

relativamente às tintas com percentagens de incorporação superiores, resulta da adição de mais 50% de dispersante nestas.

No caso do pH, levelling e escorridos, a incorporação de UF_1 não interfere. No entanto, prejudica o grau de dispersão da tinta.

No que se refere à aplicabilidade, qualitativamente, todas as tintas apresentam comportamento idêntico, ou seja, são facilmente aplicadas. A tinta com 10% de UF_1 apresenta-se como excepção, pois apresenta alguma dificuldade de aplicação, podendo isto ser justificado pelo valor superior de viscosidade Stormer apresentado.

A resistência ao polimento da película de tinta foi também um parâmetro avaliado, apresentando-se na tabela seguinte os resultados obtidos.

Tabela 3 – Resultados dos testes de resistência ao polimento em seco das tintas com diferentes percentagens de incorporação de UF_1.

PROPRIEDADES	TINTA				
	0	1	2	3	4
Dry Burnish	2,1	2,0	2,5	3,1	2,9

Tinta 0: Tinta X com 0% de UF_1;
 Tinta 1: Tinta X com 5% de UF_1;
 Tinta 2: Tinta X com 10% de UF_1;
 Tinta 3: Tinta X com 15% de UF_1;
 Tinta 4: Tinta X com 20% de UF_1.

Pela análise da tabela, verifica-se que a tinta com 5% de UF_1 é a que apresenta uma melhor resistência ao polimento em seco, pois apresenta o menor valor da diferença entre o brilho após polimento e o brilho anterior a este. No entanto, considera-se que a resistência ao polimento em seco das tintas com 0, 5 e 10% de UF_1 é semelhante.

Relativamente à resistência ao polimento em húmido das várias tintas, a sua avaliação não foi possível, pois os filmes de tinta foram afectados/removidos antes dos 2000 ciclos de duração deste teste.

As tintas com 0 e 5% de UF_1 começaram a “desgastar-se” ao fim de 700 e 900 ciclos, respectivamente. Ao fim de 1200 ciclos, o seu aspecto era idêntico, tendo-se decidido interromper o teste.

No que diz respeito às tintas com 10, 15 e 20% de UF₁, estas começaram a “desgastar-se” ao fim de 1600, 500 e 150 ciclos, respectivamente. É de notar, que ao fim de 350 ciclos, o filme da tinta com 20% de UF₁, desapareceu.

As tintas com 10 e 15% de UF₁ comparativamente com as de 0 e 5% de UF₁, aos 700 ciclos apresentavam um menor desgaste do filme de tinta.

De seguida, determinou-se a facilidade de remoção de nódoas domésticas das várias tintas, bem como a sua resistência a estas nódoas. Nas tabelas seguintes, apresentam-se os resultados referentes a estes testes de caracterização.

Tabela 4 – Resultados do teste de resistência a nódoas domésticas, das tintas com diferentes percentagens de incorporação de UF₁.

Nódoas	TINTA				
	0	1	2	3	4
	Filme Húmido \ Seco				
Sumo de Laranja	2 \ 1**	2 \ 1	2 \ 1	2 \ 1*	2 \ 1
Mostarda	3 \ 2	3 \ 2	3 \ 2	3 \ 3	3 \ 2
Lápis (nº2, HB)	5 \ 3	5 \ 3	5 \ 3	5 \ 4	5 \ 3
Ketchup	2 \ 1	2 \ 1	2 \ 1	2 \ 1	2 \ 1
Batôn	5 \ 5	5 \ 5	5 \ 5	5 \ 5	5 \ 5
Vinho Tinto	5 \ 5	5 \ 5	5 \ 5	5 \ 5	5 \ 5
Esferográfica	5 \ 5	5 \ 5	5 \ 5	5 \ 5	5 \ 5
Marcador	5 \ 3	5 \ 3	5 \ 3	5 \ 3	5 \ 2
Marcador Fluorescente	5 \ 2	5 \ 2	5 \ 2	5 \ 2	5 \ 2
Graxa de sapatos	5 \ 5*	5 \ 5*	5 \ 5*	5 \ 5*	5 \ 5*
Café	4 \ 4	4 \ 4	4 \ 4	4 \ 4**	4 \ 4**
Mercúrio	5 \ 5	5 \ 5	5 \ 5	5 \ 5	5 \ 5

Tinta 0: Tinta X com 0% de UF₁;
 Tinta 1: Tinta X com 5% de UF₁;
 Tinta 2: Tinta X com 10% de UF₁;
 Tinta 3: Tinta X com 15% de UF₁;
 Tinta 4: Tinta X com 20% de UF₁.

Classificação: 0 – Excelente resistência à nódoa;
 1 – Muito boa resistência à nódoa;
 2 – Boa resistência à nódoa;
 3 – Razoável resistência à nódoa;
 4 – Má resistência à nódoa;
 5 – Péssima resistência à nódoa;
 * – A tinta foi removida;
 ** – A tinta estalou.

— Melhora; — Piora.

As várias tintas apresentam comportamento semelhante, no que diz respeito à resistência a cada nódoa específica, sendo visível por toda a película algum empolamento.

Tabela 5 – Resultados do teste de remoção de nódoas domésticas, das tintas com diferentes percentagens de incorporação de UF_1.

Nódoas	TINTA				
	0	1	2	3	4
Sumo de Laranja	1	1	1	1	1
Mostarda	1	2	2	1	2
Lápis (nº2, HB)	1	1	3	1	3
Ketchup	2	2	1	1	1
Batôn	*	4	4	3	5
Vinho Tinto	5	5	5	5	5
Esferográfica	5	5	5	5	5
Marcador	1	1	1	0	0
Marcador Fluorescente	0	0	0	0	0
Graxa de sapatos	5	5	*	5	5
Café	3	3	3	3	*

Tinta 0: Tinta X com 0% de UF_1;
 Tinta 1: Tinta X com 5% de UF_1;
 Tinta 2: Tinta X com 10% de UF_1;
 Tinta 3: Tinta X com 15% de UF_1;
 Tinta 4: Tinta X com 20% de UF_1.

Classificação: 0 – Excelente resistência à nódoa;
 1 – Muito boa resistência à nódoa;
 2 – Boa resistência à nódoa;
 3 – Razoável resistência à nódoa;
 4 – Má resistência à nódoa;
 5 – Péssima resistência à nódoa;
 * – A tinta foi removida.

— Melhora; — Piora.

As várias tintas apresentam comportamento semelhante, no que diz respeito à remoção de cada nódoa específica, exceptuando as tintas com 10 e 20% de UF_1, nas quais é de estranhar o valor atribuído à remoção do lápis. Não foi possível efectuar a confirmação destes valores, pois as nódoas deveriam ter sido aplicadas em duplicado para cada tinta, o que não aconteceu.

A apreciação da película da tinta sujeita a secagem a baixa temperatura (mudcracking) foi também uma característica avaliada, apresentando-se na tabela seguinte os resultados obtidos.

Tabela 6 – Resultados do teste de fissuração das tintas com diferentes percentagens de incorporação de UF_1.

Espessura (μm)	TINTA				
	0	1	2	3	4
200	4	4	4 ⁻	4 ⁻	4 ⁺
350					

Tinta 0: Tinta X com 0% de UF_1;
 Tinta 1: Tinta X com 5% de UF_1;
 Tinta 2: Tinta X com 10% de UF_1;
 Tinta 3: Tinta X com 15% de UF_1;
 Tinta 4: Tinta X com 20% de UF_1.

Classificação: 1 – Fissuras visíveis a olho nu;
 2 – Fissuras dificilmente visíveis a olho nu;
 3 – Película aparentemente sem fissuras embora à lupa sejam detectáveis;
 4 – Película enrugada mas isenta de fissuração;
 5 – Película isenta de fissuração.

Através da tabela anterior, verifica-se que a incorporação de UF_1 não altera significativamente a fissuração da película da tinta, apresentando esta apenas enrugamento.

De modo a formar uma ideia aproximada da estabilidade da tinta, quando sujeita a armazenamento prolongado, colocaram-se as tintas numa estufa a 50°C durante 30 dias.

Na tabela e figura seguintes, encontram-se os resultados referentes à estabilidade da tinta.

Tabela 7 – Resultados do teste de estabilidade acelerada das tintas com diferentes percentagens de incorporação de UF_1.

PROPRIEDADES	INTERVALO REF.	TINTA				
		0	1	2	3	4
Viscosidade Stormer (UK)	85 - 95	101	101	103	101	101
Brilho a 85°	---	3,3	2,9	3,2	3,6	3,3
Opacidade Seca (%)	94 - 96	93,8	95,0	96,6	97,0	97,8
Amarelecimento (%)	---	2,9	5,1	5,2	5,4	5,2
Brancura (%)	---	82,6	73,9	73,9	73,2	74,0
Separação de fases (cm)	---	Houve: 1,5	Houve: 0,8	Houve: 0,5	Houve: 0,3	Não houve
Sobrenadante - Cor	---	Transparente	Amarelo	Ligeira/ amarelo	Pouco amarelo	---
Sedimentação	---	Não ocorreu	Não ocorreu	Não ocorreu	Não ocorreu	Não ocorreu
Homogeneização	---	Fácil	Fácil	Fácil	Fácil	Fácil

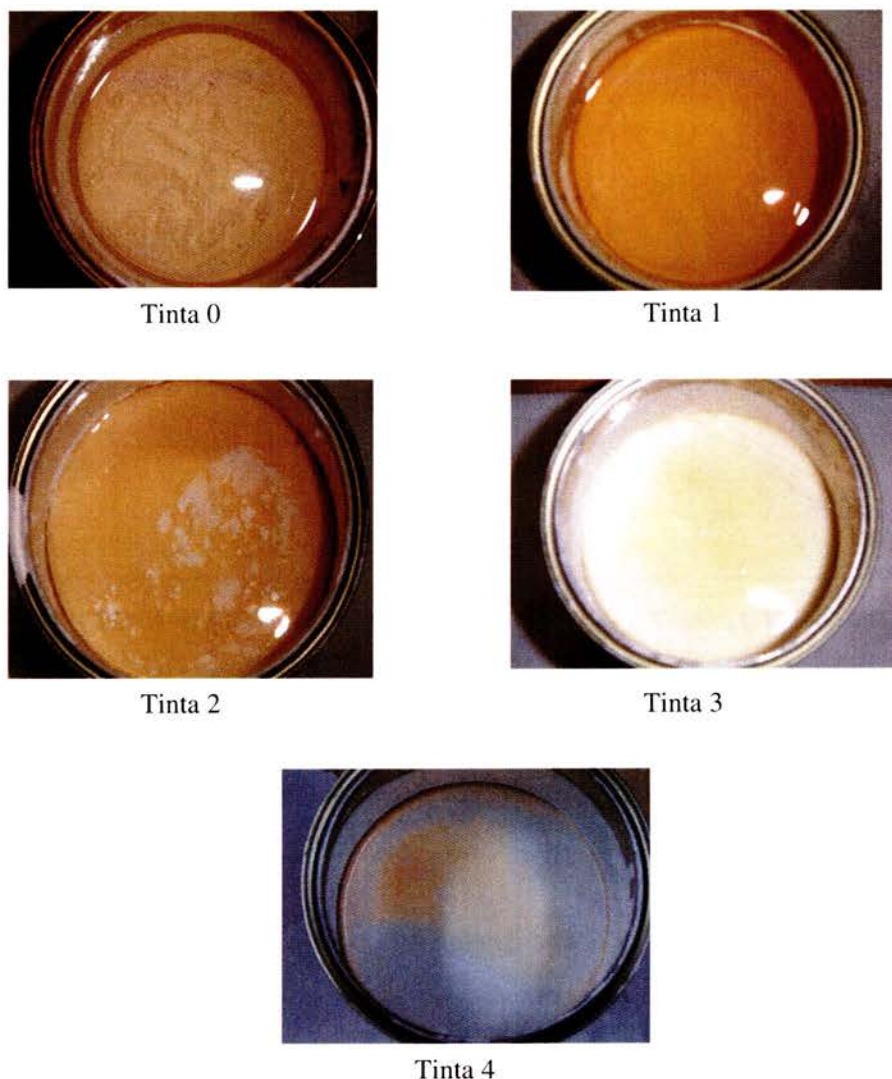


Figura 4 – Aspecto das tintas com diferentes percentagens de incorporação de UF_1 após teste de estabilidade acelerada.

Após um mês de permanência numa estufa em recipiente fechado, verifica-se que as propriedades das tintas em estudo sofreram alterações. Assim, a viscosidade Stormer, o amarelecimento, a brancura e a opacidade pioram, enquanto que o brilho sofre uma alteração benéfica.

Efectuaram-se ainda alguns testes reológicos às 5 formulações anteriores, pois os aparelhos existentes no laboratório por vezes não são suficientes para qualificar as tintas relativamente ao seu comportamento reológico e à sua viscosidade. Assim, na figura

seguinte apresenta-se um reograma para a tinta com a formulação padrão e as restantes com incorporação de UF_1.

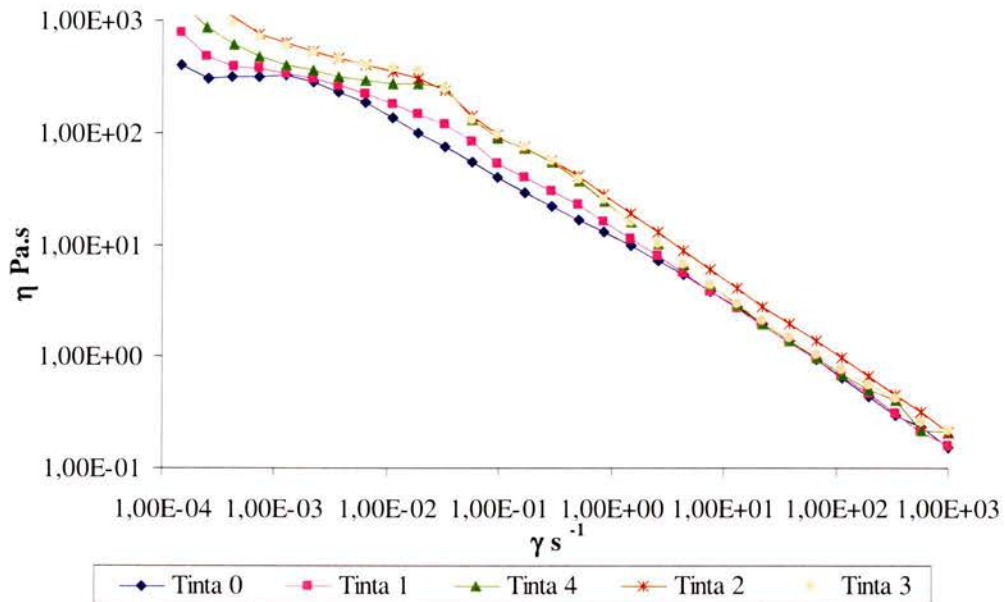


Figura 5 – Reograma comparativo da formulação padrão com as formulações contendo UF_1.

Pelo reograma, verifica-se que a aplicabilidade das tintas é semelhante (altas taxas de corte). No que diz respeito à zona de baixas taxas de corte, na qual se analisa o espalhamento da tinta, é de esperar que a tinta que apresenta um melhor espalhamento seja a tinta sem incorporação de UF_1 (tinta 0), notando-se uma tendência para esta propriedade piorar ligeiramente com incorporação de UF_1.

Assim, seria importante nas tintas com incorporação superior a 5% de UF_1 efectuar um ligeiro ajuste no agente reológico.

Um dos riscos de utilizar UF, nas tintas líquidas de base aquosa, é que existindo a possibilidade de estas atingirem a temperatura de transição vítrea T_g (50 - 60°C) do pó, os UF nelas incorporados, podem amolecer e tomar características semelhantes à da borracha. Esta temperatura é muito importante do ponto de vista das propriedades do material, dado que, é acima dela que ele se vai tornar facilmente deformável, dúctil.^[2]

Para verificar se a incorporação de UF tem algum efeito na tinta após esta se encontrar exposta a temperaturas elevadas, colocaram-se vidros aplicados com 200 μm

de tinta, após tempo de secagem de 3 e 24h, numa estufa, variando a temperatura de hora a hora desde 50 até 100°C em intervalos de 10°C.

Em ambos os ensaios e às diferentes temperaturas, verificou-se que as películas de tinta se mantinham sem alterações, ou seja, permaneciam com aspecto idêntico ao inicial, não amolecendo nem escorrendo. Contrariando assim, a ideia que os UF incorporados amolecem e tomam características semelhantes à da borracha.

Após esta fase preliminar, estudou-se a incorporação de UF_2, na tinta X. Na figura seguinte, compara-se a composição das formulações sugeridas pela aplicação informática *Design-Expert* (StatEase) com a da formulação padrão.

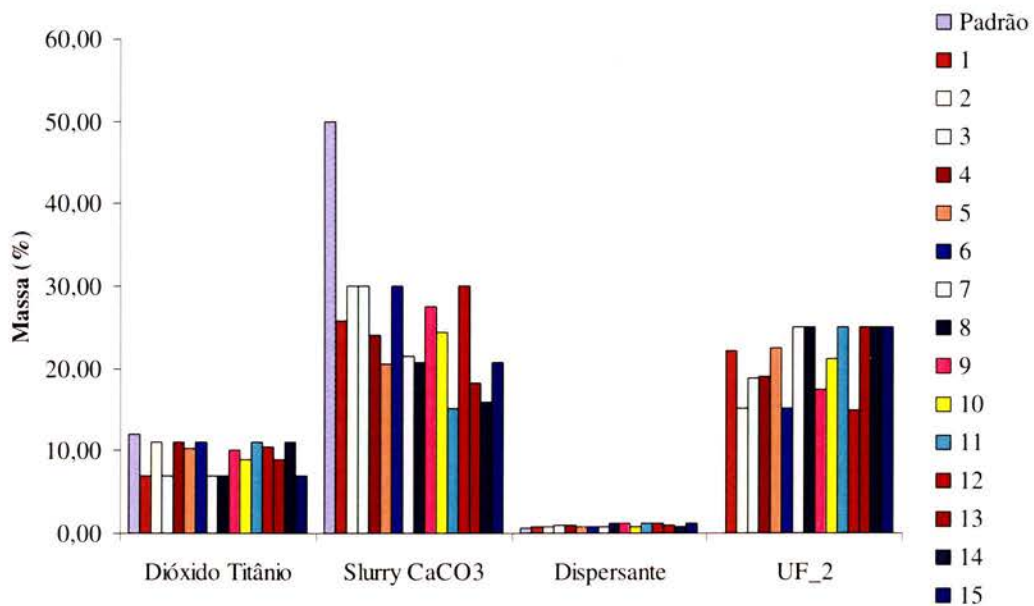


Figura 6 – Composição da formulação padrão e das formulações sugeridas pelo software.

Na tabela seguinte, encontram-se os resultados de alguns dos testes de caracterização para as tintas com diferentes percentagens de incorporação de UF₂.

Tabela 8 – Resultados dos testes de caracterização das tintas com diferentes percentagens de incorporação de UF₂.

		PROPRIEDADES						
FORMULAÇÃO		Viscosidade Stormer (UK)	Massa volúmica (g/ml)	Brilho a 85°	Opacidade Seca (%)	Dry Burnish	Fissuração	
							200 µm	350 µm
1		124	1,329	5,1	100,0	4,8	4	2
2		110	1,372	5,4	99,9	5,1	4	2 ⁺
3		122	1,315	4,3	99,9	2,6	2 ⁺	1
4		119	1,349	5,7	100,0	4,5	2 ⁺	1
5		127	1,325	4,6	100,0	3,5	3	1
6		124	1,373	4,7	99,9	2,6	3	2 ⁻
7		113	1,313	6,5	100,0	6,0	4	3 ⁺
8		115	1,315	4,5	100,0	3,4	4	1
9		122	1,385	4,3	99,9	2,6	3	2
10		125	1,323	4,4	100,0	3,0	2	1
11		124	1,304	4,7	100,0	3,3	2	1
12		120	1,358	4,5	99,9	3,0	3	1
13		128	1,310	4,4	100,0	3,5	4	1
14		136	1,306	5,3	100,0	3,6	3	1
15		124	1,305	3,8	100,0	2,5	2	1

Classificação: 1 – Fissuras visíveis a olho nu;
 2 – Fissuras dificilmente visíveis a olho nu;
 3 – Película aparentemente sem fissuras embora à lupa sejam detectáveis;
 4 – Película enrugada mas isenta de fissuração;
 5 – Película isenta de fissuração.

Os resultados apresentados na tabela anterior, na generalidade não foram satisfatórios. Deste modo, decidiu-se não continuar a optimização, uma vez que os limites impostos deveriam ser alterados.

De forma a tentar perceber a causa destes resultados, distintos da fase preliminar, determinou-se o índice de absorção de óleo do dióxido de titânio, dos UF₁ e dos UF₂.

Tabela 9 – Resultados do teste de determinação do índice de absorção de óleo.

IAO (g óleo/100g produto)	
Dióxido Titânio	48,0
UF_1	47,6
UF_2	53,2

Nota: De acordo com a norma NP 2018 o óleo a utilizar neste teste deveria ser o óleo de linhaça refinado. No entanto, utilizou-se o óleo CSL04. Não sendo o que a norma preconiza, estes resultados são puramente comparativos.

Perante a diferença de resultados obtida esta não parece ser a causa para os resultados desfavoráveis alcançados na caracterização das 15 formulações.

Perante isto e devido à escassez de tempo disponível para realizar o projecto, decidiu-se tomar como base a formulação 15, efectuando algumas alterações nesta formulação.

A primeira alteração a efectuar seria retirar na totalidade ou parcialmente o dióxido de titânio existente na formulação original da tinta X. Para tal, estudaram-se várias hipóteses para a sua substituição:

- Substituir o dióxido de titânio por *slurry* de CaCO_3 ;
- Substituir o dióxido de titânio por água da companhia;
- Substituir o dióxido de titânio por resina;
- Substituir o dióxido de titânio por *slurry* de CaCO_3 e resina.

O critério de decisão utilizado para esta alteração foi a diminuição do valor do PVC (pois este parâmetro apresenta forte influência sobre algumas das propriedades da tinta). Assim, a escolha recaiu na substituição na totalidade do dióxido de titânio por resina, conseguindo alterar o PVC de 77,6 para 74,5%.

As restantes alterações consistiram em diminuir a quantidade de dispersante e de espessante.

Após realizado este ensaio (tinta 15_v2), os resultados da sua caracterização encontram-se descritos na tabela seguinte:

Tabela 10 – Resultados dos testes de caracterização da tinta 15_v2.

	PROPRIEDADES						
	Viscosidade Stormer (UK)	Massa volúmica (g/ml)	Brilho a 85°	Opacidade Seca (%)	Dry Burnish	Fissuração	
						200 µm	350 µm
Tinta 15_v2	110	1,220	2,9	98,9	2,5	3	1

Classificação: 1 – Fissuras visíveis a olho nu;
 2 – Fissuras dificilmente visíveis a olho nu;
 3 – Película aparentemente sem fissuras embora à lupa sejam detectáveis;
 4 – Película enrugada mas isenta de fissuração;
 5 – Película isenta de fissuração.

De modo a formar uma ideia aproximada da estabilidade da tinta, quando sujeita a armazenamento prolongado, colocou-se a tinta 15_v2 numa estufa a 50°C durante 30 dias. Na tabela e figura seguintes, encontram-se os resultados referentes à estabilidade da tinta.

Tabela 11 – Resultados do teste de estabilidade acelerada da tinta 15_v2.

PROPRIEDADES	TINTA
	15_v2
Viscosidade Stormer (UK)	138
Brilho a 85°	2,5
Opacidade Seca (%)	99,6
Separação de fases (cm)	Houve: 0,6
Sobrenadante - Cor	Cinzento claro
Sedimentação	Não ocorreu
Homogeneização	Fácil

Nota: em parte da superfície da tinta verificou-se a existência de um aglomerado, dificilmente quebrável, tendo sido retirado para a realização dos testes na tabela acima citados.



Figura 7 – Aspecto da tinta 15_v2 após teste de estabilidade acelerada.

Analisando as tabelas anteriores, verificou-se que as alterações efectuadas não corrigiram, na totalidade, os problemas que a tinta 15 apresentava. Percebe-se ainda que, a tinta 15_v2 não apresenta estabilidade devido ao elevado aumento no valor da viscosidade.

Perante os resultados, realizou-se um novo ensaio, substituindo o espessante e duplicou-se a quantidade de coalescente.

Para além disso, estimou-se a quantidade óptima de dispersante a utilizar, tendo como base a folha de especificação deste componente.

Na figura seguinte, compara-se a composição das formulações seleccionadas com a da formulação padrão.

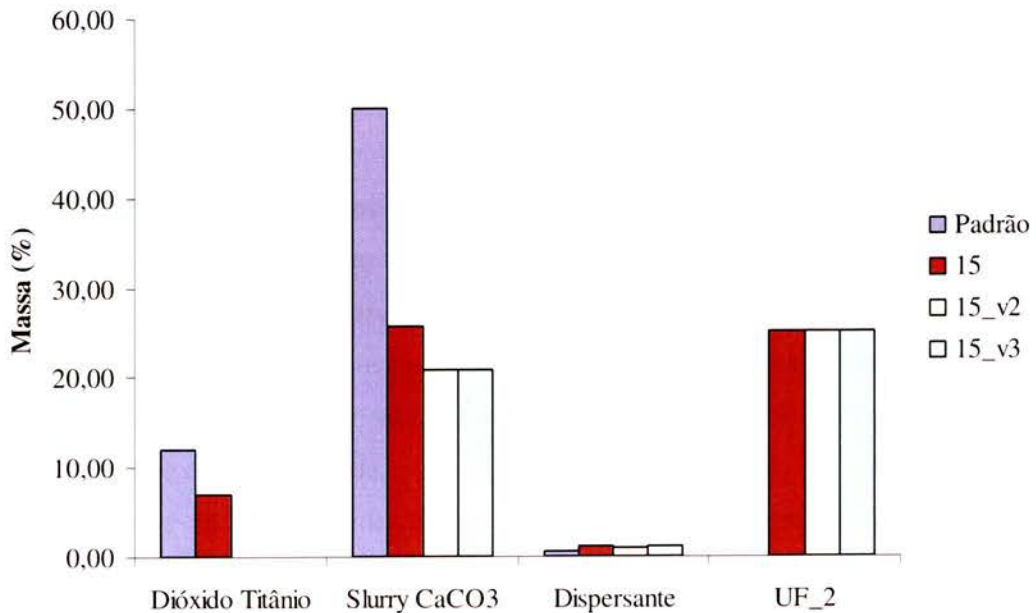


Figura 8 – Composição da formulação padrão e das formulações seleccionadas.

Os resultados da caracterização exaustiva realizada a esta nova versão da tinta (tinta 15_v3) encontram-se descritos na seguinte tabela:

Tabela 12 – Resultados dos testes de caracterização da tinta 15_v3.

PROPRIEDADES	INTERVALO REF.	TINTA	
		Padrão	15_v3
PVC (%)	---	77,6	74,4
Aspecto Físico		2	2
Grau de dispersão (HEG.)	4,0 - 5,0	4,0	2,0
pH (U.pH)	8,5 - 9,5	8,7	8,7
Viscosidade Stormer (UK)	85 - 95	101	98
Massa volúmica (g/ml)	1,410 - 1,510	1,451	1,224
Brilho a 85°	---	4,4	2,5
Opacidade Seca (%)	94 - 96	95,8	98,0
Levelling	---	0	0
Dry Burnish	---	1,9	2,5
Rewet (%)	---	9,78	15,27
Fissuração	---	200 µm: 5	200 µm: 3
		350 µm: 4	350 µm: 2
Secagem Superficial (min)	---	28	23
Secagem Endurecimento (min)	---	42	26
Resistência à água	---	10;S	10;S
Resistência à amónia	---	10;S	10;S
Resistência aos alcalis	---	Amarelecimento; sem recuperação	Mancha no centro com alteração de cor; sem recuperação
Temp. Mín. Película (°C)	---	6,7	4,5

S - amolece

Perante a tabela anterior, verifica-se que na generalidade, as propriedades da tinta 15_v3 melhoraram.

No entanto, a tinta apresenta um baixo grau de dispersão que pode ser justificado pelas condições de operação (em termos de rotações por minuto e/ou tempo dispersão) não terem sido as adequadas para promover uma dispersão eficiente dos UF_2. Além disso, como pode ser também um problema de compatibilidade entre o dispersante e os UF_2, seria importante estudar vários tipos de dispersantes para analisar qual o que apresenta melhor compatibilidade.

A análise das propriedades *Rewet* e Fissuração demonstram a necessidade de diminuir o PVC desta tinta. Este facto é confirmado pela temperatura mínima de formação de película, que demonstra que o coalescente utilizado funciona bem, não sendo assim, a causa do problema de fissuração apresentado pela tinta.

De modo a formar uma ideia aproximada da estabilidade da tinta, quando sujeita a armazenamento prolongado, colocou-se a tinta 15_v3 numa estufa a 50°C durante 15 dias. Na tabela e figura seguintes, encontram-se os resultados referentes à estabilidade da tinta.

Tabela 13 – Resultados do teste de estabilidade acelerada da tinta 15_v3.

PROPRIEDADES	TINTA 15_v3
Viscosidade Stormer (UK)	118
Brilho a 85°	0,8
Opacidade Seca (%)	94,6
Grau Dispersão (HEG.)	1,0
Separação de fases (cm)	Houve: 0,4
Sobrenadante - Cor	Amarelo escuro
Sedimentação	Não ocorreu
Homogeneização	Fácil, mas apresenta grumos



Figura 9 – Aspecto da tinta 15_v3 após teste de estabilidade acelerada.

Perante a análise dos resultados, verifica-se que a tinta 15_v3 não apresenta estabilidade.

Na figura seguinte, compara-se a cor da tinta 15 e das versões subsequentes.

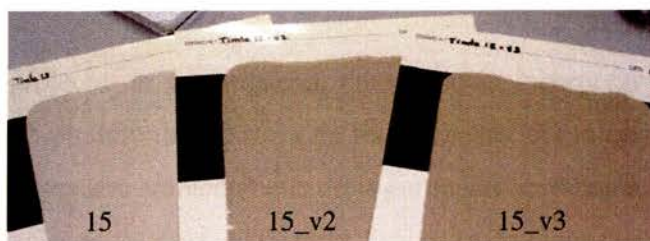


Figura 10 – Comparação da cor da tinta 15 e versões seguintes.

É de notar a impossibilidade de se efectuar ensaios “cegos”, devido à escassez de UF e à quantidade de tinta produzida não ser suficiente para os realizar.

Neste projecto de investigação efectuou-se também uma análise dos custos de formulação, de modo a avaliar o efeito nestes devido à incorporação de UF.

Relativamente à formulação de referência da tinta *Y* com cor RAL 7032, a formulação 15_v3 apresenta uma redução no custo de formulação de cerca de 21 cêntimos por kilograma.

A Megadur produz anualmente, cerca de 140 Ton de UF não recuperáveis. Admitindo a incorporação de 25% em massa de UF na tinta *X* modificada é possível produzir anualmente cerca de 560 Ton de tinta.

Assumindo como preço base o da tinta 15_v3, e considerando a produção de 560 Ton/ano deverá obter-se uma redução de 45,7% em custos de formulação. Este valor passará para cerca de 50,5% caso se considere a redução de custos relacionados com a deposição segura dos UF (cerca de 90 €/Ton).

5. Conclusões

Através deste projecto de investigação, conseguiu-se incorporar as partículas ultra-finas (UF), um sub-produto da indústria de tintas em pó, como carga na tinta *X*, reduzindo deste modo o impacto ambiental que estas partículas apresentam.

Após a optimização da formulação da tinta *X*, através do planeamento estatístico de experiências, obteve-se uma formulação final que demonstrou ter um desempenho mínimo exigido e um custo significativamente inferior à tinta *Y*, cor RAL 7032, de cerca de 0,21€/kg. Esta formulação considera a incorporação de 25% de UF em massa.

O reaproveitamento das 140 Ton/ano de UF não recuperáveis pela Megadur, deverá originar uma redução de cerca de 45,7% no custo de formulação, que aumentará para 50,5% caso se incluam os custos relacionados com a deposição segura dos UF.

6. Trabalho Futuro

Após concluir-se que é possível incorporar o sub-produto das tintas em pó na tinta *X* e que este procedimento permite a redução no custo de formulação, num futuro próximo, será aconselhável:

- ✓ Tentar melhorar algumas características da formulação final que eventualmente possam não estar conforme o pretendido, realizando por exemplo, uma nova optimização impondo diferentes limites para os factores seleccionados;
- ✓ Estudar a necessidade de separar os UF por classes (époxi, époxi-poliéster, poliéster com TGIC e poliéster sem TGIC), analisando se as características da tinta variam com o tipo de classe de UF incorporados. Além disso, será necessário avaliar qual o efeito da conjugação das várias classes de UF nas características da tinta.

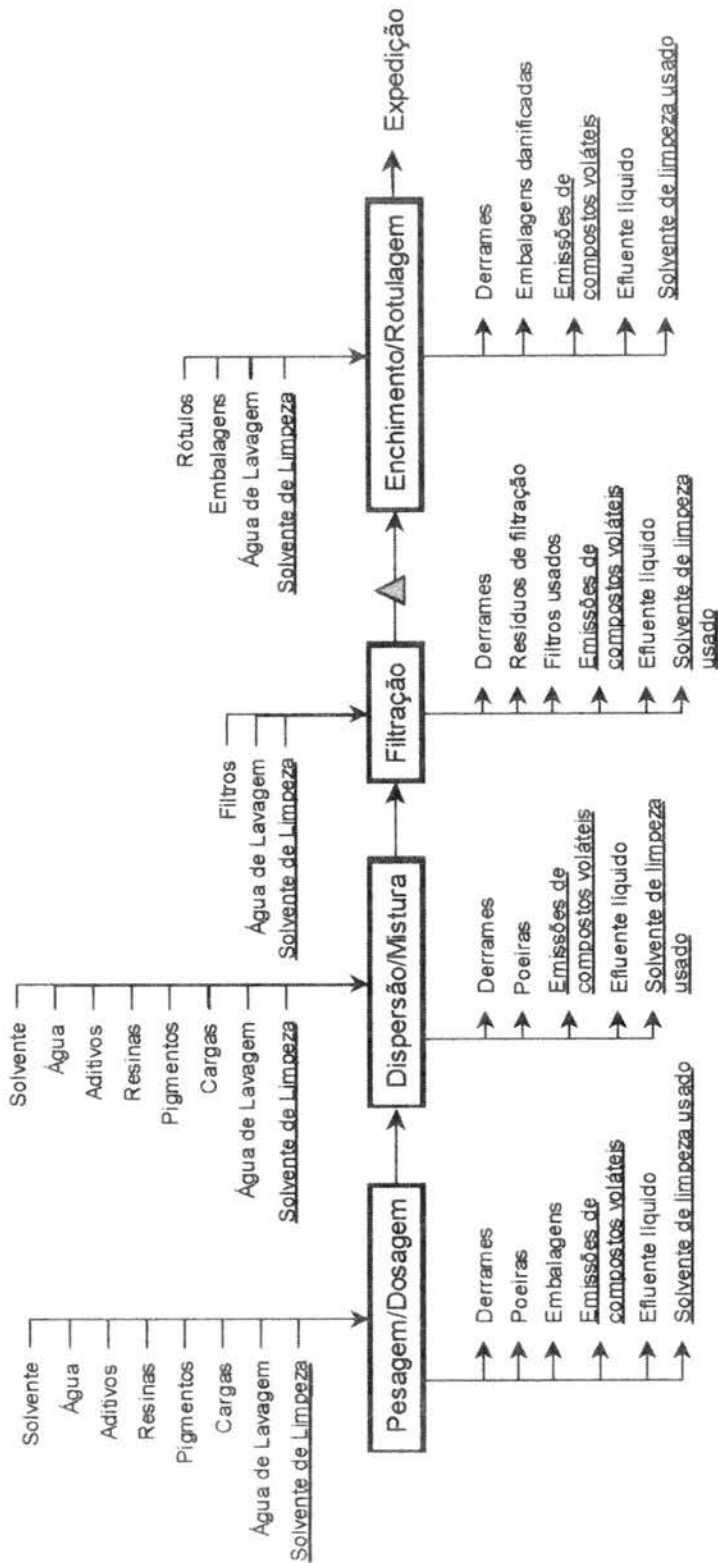
7. Referências Bibliográficas

- [1] – www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_095_024_26.pdf
- [2] – Guedes, P.M., *Controlo do Processo Produtivo das Tintas em Pó*, FEUP, 1997.
- [3] – www.netresiduos.com/cont/file/SectorTintasVernizesColas.pdf
- [4] – *Complete Guide to Powder Coatings* (Issue 1 – Novembro 1999) (Internet Copy) 1, Akzo Nobel.
- [5] – Costa, M.B., Pinto, R.J.B., *Development of Methods to Evaluate Rheological Properties of Paints*, Projecto de Investigação, FEUP & CIN, 2004.
- [6] – Azevedo, I.F., Coelho, V.; *Optimização da Formulação CINÁQUA*, Projecto de Investigação, FEUP & CIN, 2002.

8. Anexos

8.1 Diagrama geral dos processos de fabrico do sector das tintas, vernizes e colas ^[3]

De seguida, apresenta-se o diagrama geral dos processos de fabrico do sector das tintas, vernizes e colas. Salienta-se que, algumas das matérias-primas e resíduos indicados no diagrama são, introduzidos/produzidos alternativamente, caso a produção seja de base aquosa ou de base solvente. Às produções de base aquosa, respeitam as introduções de água e água de lavagem, com a consequente geração de efluente líquido. As introduções de solvente e solvente de limpeza, com a correspondente produção de solvente de limpeza usado e emissões de compostos voláteis (COV's), são inerentes ao fabrico de produtos de base solvente.

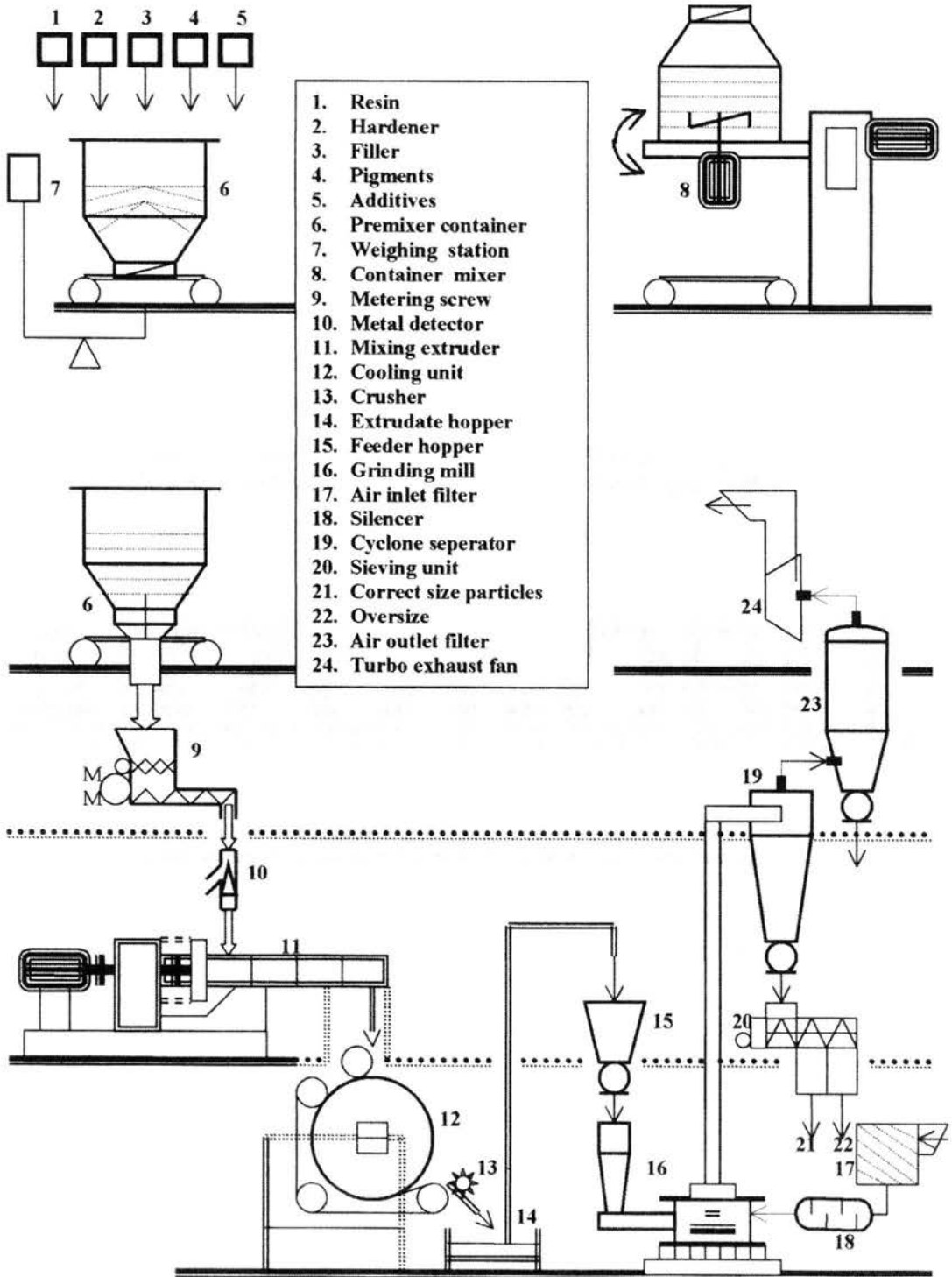


Legenda :

▲ Controlo de Qualidade

— Produtos/Emissões exclusivas das produções de base solvente

8.2 Diagrama do processo de fabrico das tintas em pó. ^[4]



8.3 Normas dos testes de caracterização.

- ✓ Determinação da **massa volúmica** (NCIN 023 – baseada na NPISO2811-1):

Norma interna que prevê um método de determinação da massa volúmica de tintas líquidas e de produtos similares, por meio de um picnómetro em vidro ou em metal, a uma temperatura especificada.

- ✓ Determinação da **opacidade Seca** (NCIN 103):

Esta determinação tem como objectivo efectuar a comparação das razões de contraste apresentadas por películas de tintas brancas ou de cores claras, com um factor de refletância cerca de 40%, secas à temperatura ambiente e aplicadas com uma espessura de película húmida aproximadamente uniforme sobre suportes negros e brancos.

Uma película de tinta completamente opaca apresenta uma razão de contraste de 100%.

Nota: razão de contraste é o quociente entre a refletância da tinta medida sobre um fundo preto pela sua refletância medida sobre um fundo branco.

- ✓ Determinação do **pH** (NCIN 006):

Norma que especifica um método de determinação do pH das dispersões aquosas de polímeros e copolímeros, utilizando um medidor de pH com um eléctrodo de vidro.

- ✓ Determinação do **brilho** especular de revestimentos para pinturas não-metálicas a 20, 60 e 85° (NP – ENISO 2813, 2001):

Norma que especifica um método de determinação do brilho especular de revestimentos para pinturas não metálicas a 20°,60° e 85°.

A geometria de 60° é aplicável a todos os revestimentos para pintura, mas para películas de elevado brilho e brilho quase mate, as geometrias de 20° ou 85° podem ser mais adequadas.

A geometria de 20° pretende dar uma melhor diferenciação entre películas de elevado brilho (películas com um brilho especular a 60° superior a 70 unidades).

A geometria de 85° pretende dar uma melhor diferenciação entre películas de baixo brilho (películas com um brilho especular a 60° inferior a 10 unidades).

✓ Determinação do **índice de amarelecimento** (CRGI Método nº 53):

Esta determinação tem como objectivo determinar diferenças de cor em películas de tinta expostas à temperatura, luz ou outras condições que afectem a estabilidade da cor.

Quanto maior o valor observado (lido no espectrofotómetro), maior será o amarelecimento da tinta.

✓ Determinação do **índice de brancura** (CRGI Método nº 53):

Esta determinação tem como objectivo determinar a brancura (índice de brancura) de uma película de tinta, pelo que é especialmente útil para tintas brancas.

✓ Determinação da característica de **Levelling** em tintas (NCIN 054):

Este método engloba a determinação relativa das características de espalhamento (“levelling”) de tintas de base aquosa e de base solvente em cores brancas e cores claras.

O espalhamento relativo de uma tinta é uma medida da capacidade que essa tinta possui de fluir após aplicação e de esconder qualquer irregularidade da superfície, tais como marcas da trincha, casca de laranja ou picos e crateras que foram originadas pelo processo de aplicação das tintas.

A classificação está relacionada com o valor atribuído aos pares de riscas que se unem, variando de 0 a 10. Sendo que o valor de 10 corresponde a um “levelling” excelente enquanto que o valor de 0, representa um mau “levelling”.

✓ **Escorridos** (ASTM D4400 – tradução livre desta norma):

Este método cobre os ensaios de escorridos para tintas aquosas e não aquosas a qualquer espessura.

Visa determinar a espessura de tinta que leva à formação de escorridos, dando uma ideia rápida do comportamento do produto.

Os resultados deste teste apresentam-se atribuindo o valor correspondente à máxima espessura que resiste ao escorrido. Se nenhuma risca escorrer aponta-se como sendo superior à máxima espessura debitada pelo aplicador.

- ✓ **Resistência ao polimento em húmido da película de tinta (Wet burnish)** (NCIN 111):

O estabelecimento desta norma tem como objectivo a determinação da tendência de polimento em húmido de uma película de tinta, por medição do aumento do brilho a 85°, após a abrasão com uma esponja macia sob condições controladas.

- ✓ **Resistência ao polimento em seco da película de tinta (Dry burnish)** (NCIN 112):

O estabelecimento desta norma tem como objectivo a determinação da tendência de polimento em seco de uma película de tinta, por medição do aumento do brilho a 85°, após a abrasão com uma esponja macia sob condições controladas.

- ✓ **Resistência à nódoa (Stain Resistance):**

Este método tem como objectivo a determinação da resistência à nódoa da película de tinta.

- ✓ **Remoção de nódoa (Stain Removal):**

Este método tem como objectivo determinar a facilidade com que se elimina uma nódoa doméstica de um filme de tinta, por lavagem com um detergente doméstico.

Os resultados são analisados e expressos em termos da existência ou não de nódoa, com a carta seca.

- ✓ **Estabilidade acelerada (NCIN 062):**

O estabelecimento desta norma tem como objectivo fixar o modo de apreciar a estabilidade de tintas, vernizes e produtos similares, por um processo acelerado baseado no seu aquecimento em recipiente fechado.

Permite formar uma ideia aproximada da estabilidade destes produtos, quando sujeitos a armazenamento prolongado.

Para acelerar o ensaio sujeita-se a tinta a situações de elevada temperatura.

✓ **Fissuração (Mudcracking) (NCIN 008):**

O estabelecimento desta norma tem como objectivo a apreciação (existência ou não de fissuração) da película de tinta sujeita a secagem a baixa temperatura.

Classifica-se a fissuração dos ensaios de 1 a 5, onde:

- 1 – fissuras visíveis a olho nu;
- 2 – fissuras dificilmente visíveis a olho nu;
- 3 – película aparentemente sem fissuras, embora à lupa sejam detectáveis;
- 4 – película enrugada mas isenta de fissuração;
- 5 – película isenta de fissuração.

✓ **Rewet (CRGI Método nº 29):**

O estabelecimento desta norma tem como objectivo determinar a perda relativa do poder de cobertura de um filme de tinta quando este é manchado com um óleo.

✓ **Resistência do filme à água (CRGI Método nº 35):**

O estabelecimento desta norma tem como objectivo determinar a resistência de um filme à degradação por exposição à água.

O teste consiste em determinar o tempo para o qual começam a aparecer bolhas ou rugas no filme de tinta, atribuindo uma classificação de 1 a 10, sendo a numeração referente ao tempo em minutos em que o filme empolou.

✓ **Resistência do filme à amónia (CRGI Método nº 36):**

O estabelecimento desta norma tem como objectivo determinar a resistência de um filme à degradação por exposição à amónia.

A classificação é realizada de forma semelhante à efectuada na resistência do filme à água.

✓ **Secagem, cura e formação de película de revestimentos orgânicos à temperatura ambiente (ASTM D1640):**

O estabelecimento desta norma tem como objectivo a determinação dos vários estados e graus de secagem na formação de película de revestimentos orgânicos normalmente sob condições de temperatura ambiente.

○ Tempo de Secagem Superficial (Dry-to-touch Time):

A película é considerada seca quando já não adere ao dedo e não fica apreciavelmente deteriorada quando se esfrega ligeiramente o dedo na superfície.

○ Tempo de Secagem para Endurecimento (Dry-hard Time):

A película é considerada manuseável se a operação de polimento remover toda e qualquer marca provocada por uma pressão máxima exercida no sentido vertical pelo dedo.

8.4 Norma para a determinação do índice de absorção de óleo.

- ✓ Parte 5 da norma NP 3688 “Tintas e Vernizes. Pigmentos e Cargas. Métodos gerais de ensaio”.

O estabelecimento desta norma tem como objectivo fixar um método geral de ensaio para a determinação do valor de absorção de óleo de um pigmento ou carga.

Índice de absorção de óleo: quantidade de óleo de linhaça refinado que é absorvido em condições definidas, por uma amostra de pigmento ou carga.

O índice de absorção de óleo é expresso em volume/massa ou massa/massa.

8.5 Determinação da quantidade óptima de dispersante.

A quantidade óptima de dispersante a utilizar foi estimada com base em dados existentes na sua folha de especificação.

Para a determinação desta quantidade tiveram-se em consideração vários aspectos:

- ✓ Percentagem de material activo do dispersante: 44-46%;
- ✓ Dispersão típica do dióxido de titânio com este dispersante: 1,3-2,9g dispersante (material activo) por kg de pó seco;
- ✓ Percentagem de incorporação de UF_2: 25%.

Considerando os valores médios de cada intervalo e efectuando um balanço material obteve-se a quantidade óptima de dispersante a utilizar no ensaio 15_v3:

$$0,45 \times M_{\text{dispersante}} = \frac{2,1}{1} \times 0,25 \rightarrow M_{\text{dispersante}} = 1,17 \text{ g}$$

8.6 Formulação da tinta X.

Na tabela seguinte apresentam-se os constituintes da tinta X e as suas respectivas quantidades, quer em percentagem em peso, quer a massa correspondente a 2kg de formulação. Os componentes foram adicionados individualmente e pela ordem apresentada na tabela. Apresenta-se também alguns aspectos importantes quanto ao modo operatório.

		TINTA PADRÃO	
MAT. PRIMA		Peso (%)	Peso em 2 kg (g)
PESAGEM/DISPERSÃO	Água da companhia	19,58	391,60
	Inst. Operação: RPM 400		
	Espessante	0,33	6,60
	Controlador pH	0,03	0,60
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700		
	Anti-espuma	0,20	4,00
	Biocida	0,10	2,00
	Biocida	0,10	2,00
	Dispersante	0,50	10,00
	Dióxido de Titânio	12,00	240,00
Inst. Operação: TMP 20 e RPM 700			
Água da companhia	5,00	100,00	
ACABAMENTO	Slurry de CaCO₃	50,00	1000,00
	Resina	7,10	142,00
	Controlador pH	0,20	4,00
	Solução orgânica	1,00	20,00
	Solução inorgânica	0,30	6,00
	Coalescente	0,60	12,00
	Biocida	0,10	2,00
	Água da companhia	2,50	50,00
	Espessante	0,16	3,20
	Inst. de Operação: TMP 15		
Anti-espuma	0,20	4,00	

8.7 Formulações das tintas com incorporação de UF 1.

		TINTA com 5% UF_1		TINTA com 10% UF_1	
MAT. PRIMA		Peso (%)	Peso em 2 kg (g)	Peso (%)	Peso em 2 kg (g)
PESAGEM/DISPERSÃO	Água da companhia	19,58	391,60	19,58	391,60
	Inst. Operação: RPM 400				
	Espessante	0,33	6,60	0,33	6,60
	Controlador pH	0,03	0,60	0,03	0,60
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700				
	Anti-espuma	0,20	4,00	0,20	4,00
	Biocida	0,10	2,00	0,10	2,00
	Biocida	0,10	2,00	0,10	2,00
	Dispersante	0,50	10,00	0,50	10,00
	Dióxido de Titânio	12,00	240,00	12,00	240,00
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700	não aplicada	não aplicada		
	Água da companhia	0,00	0,00	0,00	0,00
	UF_1	5,00	100	10,00	200,00
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700				
Água da companhia	7,15	143,00	9,29	185,80	
ACABAMENTO	Slurry de CaCO₃	42,85	857,00	35,71	714,20
	Resina	7,10	142,00	7,10	142,00
	Controlador pH	0,20	4,00	0,20	4,00
	Solução orgânica	1,00	20,00	1,00	20,00
	Solução inorgânica	0,30	6,00	0,30	6,00
	Coalescente	0,60	12,00	0,60	12,00
	Biocida	0,10	2,00	0,10	2,00
	Água da companhia	2,50	50,00	2,50	50,00
	Espessante	0,16	3,20	0,16	3,20
	Inst. de Operação: TMP 15				
Anti-espuma	0,20	4,00	0,20	4,00	

		TINTA com 15% UF_1		TINTA com 20% UF_1	
MAT. PRIMA		Peso (%)	Peso em 2 kg (g)	Peso (%)	Peso em 2 kg (g)
PESAGEM/DISPERSÃO	Água da companhia	19,58	391,60	19,58	391,60
	Inst. Operação: RPM 400				
	Espessante	0,33	6,60	0,33	6,60
	Controlador pH	0,03	0,60	0,03	0,60
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700				
	Anti-espuma	0,20	4,00	0,20	4,00
	Biocida	0,10	2,00	0,10	2,00
	Biocida	0,10	2,00	0,10	2,00
	Dispersante	0,75	15,00	0,75	15,00
	Dióxido de Titânio	12,00	240,00	12,00	240,00
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700				
	Água da companhia	0,00	0,00	5,00	100,00
	UF_1	15,00	300	20,00	400,00
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700				
Água da companhia	11,43	228,60	8,58	171,60	
ACABAMENTO	Slurry de CaCO ₃	28,57	571,40	21,42	428,40
	Resina	7,10	142,00	7,10	142,00
	Controlador pH	0,20	4,00	0,20	4,00
	Solução orgânica	1,00	20,00	1,00	20,00
	Solução inorgânica	0,30	6,00	0,30	6,00
	Coalescente	0,60	12,00	0,60	12,00
	Biocida	0,10	2,00	0,10	2,00
	Água da companhia	2,50	50,00	2,50	50,00
	Espessante	0,16	3,20	0,16	3,20
	Inst. de Operação: TMP 15				
Anti-espuma	0,20	4,00	0,20	4,00	

8.8 Formulações sugeridas pelo *Design-Expert*

Após serem estabelecidos os componentes mais importantes para a fase de optimização e os seus limites, o software de planeamento estatístico de experiências, sugeriu 15 formulações distintas. Na tabela seguinte, apresentam-se as variações nos componentes, sugeridas pelo *Design-Expert* e que levaram à realização de mais 15 ensaios.

TINTA	Dióxido Titânio	Slurry CaCO ₃	Dispersante	UF_2
1	7,00	25,75	0,70	22,02
2	11,00	30,00	0,70	15,04
3	7,00	30,00	0,95	18,79
4	11,00	24,04	0,91	19,01
5	10,18	20,51	0,83	22,38
6	11,00	30,00	0,70	15,04
7	7,00	21,49	0,70	25,00
8	7,00	20,78	1,20	25,00
9	10,06	27,46	1,08	17,38
10	9,00	24,32	0,70	21,02
11	11,00	15,06	1,20	25,00
12	10,54	30,00	1,20	15,00
13	9,00	18,28	0,95	25,00
14	11,00	15,78	0,70	25,00
15	7,00	20,78	1,20	25,00

É de notar que as quantidades de todos os outros componentes da tinta se mantiveram constantes, excepto a quantidade de água da companhia, que teve de ser ajustada tendo em conta a quantidade de *slurry* de CaCO₃. O modo operativo seguido foi idêntico ao anteriormente referido para a tinta com 20% de UF_1.

8.9 Formulações das tintas seleccionadas, com incorporação de UF 2.

	MAT. PRIMA	TINTA 15		TINTA 15_v2	
		Peso (%)	Peso em 2 kg (g)	Peso (%)	Peso em 2 kg (g)
PESAGEM/DISPERSÃO	Água da companhia	19,58	391,60	19,78	395,60
	Inst. Operação: RPM 400				
	Espessante	0,33	6,60	0,33	6,60
	Controlador pH	0,03	0,60	0,03	0,60
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700				
	Anti-espuma	0,20	4,00	0,20	4,00
	Biocida	0,10	2,00	0,10	2,00
	Biocida	0,10	2,00	0,10	2,00
	Dispersante	1,20	24,00	1,00	20,00
	Dióxido de Titânio	7,00	140,00	0	0
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700				
	Água da companhia	10,00	200,00	10,00	200,00
	UF_2	25,00	500,00	25,00	500,00
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700				
Água da companhia	3,77	75,49	3,77	75,49	
ACABAMENTO	Slurry de CaCO ₃	20,77	415,40	20,77	415,40
	Resina	7,10	142,00	14,10	282,00
	Controlador pH	0,20	4,00	0,20	4,00
	Solução orgânica	1,00	20,00	1,00	20,00
	Solução inorgânica	0,30	6,00	0,30	6,00
	Coalescente	0,60	12,00	0,60	12,00
	Biocida	0,10	2,00	0,10	2,00
	Água da companhia	2,50	50,00	3,10	62,00
	Espessante	0,16	3,20	0,13	2,60
	Inst. de Operação: TMP 15				
	Anti-espuma	0,20	4,00	0,20	4,00

TINTA 15_v3			
	MAT. PRIMA	Peso (%)	Peso em 2 kg (g)
PESAGEM/DISPERSÃO	Água da companhia	18,96	379,20
	Inst. Operação: RPM 400		
	Espessante	0,33	6,60
	Controlador pH	0,03	0,60
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700		
	Anti-espuma	0,20	4,00
	Biocida	0,10	2,00
	Biocida	0,10	2,00
	Dispersante	1,17	23,40
	Dióxido de Titânio	0	0
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700		
	Água da companhia	10,00	200,00
	UF_2	25,00	500,00
	Inst. Operação: TMP 30 e RPM 700		
Água da companhia	3,58	71,60	
ACABAMENTO	Slurry de CaCO₃	20,77	415,40
	Resina	14,10	282,00
	Controlador pH	0,20	4,00
	Solução orgânica	1,00	20,00
	Solução inorgânica	0,30	6,00
	Coalescente	1,20	24,00
	Biocida	0,10	2,00
	Água da companhia	2,51	50,20
	Espessante	0,15	3,00
	Inst. de Operação: TMP 15		
Anti-espuma	0,20	4,00	



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000105290